

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1928-1929

N° 3

RECHERCHES SUR LES FORMINES DE LA GLYCÉRINE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris (PHARMACIE)

présentée et soutenue le 1929

PAR

PIERRE.A.DUBOIS

Lauréat de la Faculté
ex-préparateur à l'École Polytechnique

JURY

{ MM. BÉHAL, *Président.*
DELÉPINE, *Professeur.*
DELABY, *Agrégé.*

1929

IMPRIMERIE SCHNEIDER FRÈRES & MARY
18 bis, rue Raspail (Levallois)

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1928-1929

N° 3

RECHERCHES SUR LES FORMINES
DE LA GLYCÉRINE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 1929

PAR

PIERRE.A.DUBOIS

Lauréat de la Faculté
ex-préparateur à l'École Polytechnique

JURY

{ MM. BÉHAL, *Président.*
{ DELÉPINE, *Professeur.*
{ DELABY, *Agrégé.*

1929

IMPRIMERIE SCHNEIDER FRÈRES & MARY
18 bis, rue Raspail (Levallois)

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. *, Q I.
PERROT, *Assesseur*, O. *, Q I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, *, Q I.

PROFESSEURS

MM. H. GAUTIER, O. *, Q I. . . .	Chimie minérale.
RADAIS, O. *, Q I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. *, Q I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, Q I.	Histoire naturelle des médi- caments.
COUTIÈRE, O. *, Q I.	Zoologie.
GRIMBERT, *, Q I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. *, Q I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. *, Q I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, *, Q I.	Toxicologie.
BOUGAULT, *, Q I.	Chimie analytique.
GORIS, *, Q I.	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, *, Q I.	Botanique générale.
TASSILLY, *, Q I.	Physique.

Doyen honoraire : M. H. GAUTIER, O. *, Q I.

Professeurs honoraires : MM. MOUREU, G. O. *, Q I.
et A. VILLIERS, *, Q I.

CHARGÉS DE COURS

MM. DAMIENS, *, Q I. Minéralogie.
Marc HONNORAT, *, Q I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, *, Q I. Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, *, Q I.	MM. PICON, Q I.
DAMIENS, *, Q I.	FABRE, Q A.
LUTZ, *, Q I.	MASCRÉ, Q I.
LAUNOY, *, Q I.	FLEURY, Q I.
HÉRISSEY, *, Q I.	BACH, Q I.
DELABY, *, Q A.	



CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, Q I. Chimie générale.
SOMMELET, *, Q I., FABRE, Q A. : *agrégés*,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, Q I. Micrographie.
LEROUX, Q I. Physique.
DEVAL, Q I. Microbiologie.
HÉRISSEY, *, Q I., DELABY, *, Q A., et PICON, Q I. :
agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, Q I.

A Monsieur AUGUSTE BÉHAL,

*Professeur à la Faculté de Pharmacie,
Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine,
Commandeur de la Légion d'honneur,*

*Hommage de respectueuse
reconnaissance.*

A Monsieur RAYMOND DELABY,

*Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie,
Chevalier de la Légion d'honneur,*

*Témoignage de profonde
gratitude.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Il nous laisse en exemple une vie toute de probité morale et professionnelle, de labeur et d'abnégation. Que son souvenir trouve dans l'hommage de ce modeste travail le témoignage de ma piété filiale et de mon inaltérable affection.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

et à tous ceux dont la tendre sollicitude a essayé de me faire oublier son absence.

INTRODUCTION

Depuis que les travaux d'Hoffmann et Cahours [1] et ceux de Tollens et Henninger [22] ont mis à la disposition des chimistes le plus simple des alcools éthyléniques connus, l'alcool allylique, ce composé joue en synthèse organique un rôle important et il a servi de point de départ à de nombreuses recherches scientifiques.

Par contre ses applications industrielles sont peu nombreuses. La thérapeutique, seule, utilise quelques dérivés allylés synthétiques. Parmi ceux-ci se placent l'isosulfocyanate d'allyle et l'allylsulfo-urée, médicaments bien connus, mais préparés ordinairement à partir de l'essence de moutarde naturelle. Les traités mentionnent encore l'emploi ou l'essai d'utilisation des acides allylacétylsalicylique, allylacétylmétacrésotinique et de leurs esters ; de l'allylnormorphine, de l'allylnorcodéine, et surtout de l'allylthéobromine et de son association avec le benzoate de lithium connue sous le nom de théobryl ; mais ces produits semblent avoir toujours été d'un usage très restreint, en France tout au moins.

Cependant un fait nouveau semble devoir augmenter dans l'avenir la valeur industrielle de l'alcool allylique : l'utilisation des radicaux allyles dans la série des hypnotiques dérivés de l'acide barbiturique. L'introduction de ces radicaux dans la molécule de la malonylurée augmenterait notablement l'activité hypnotique, sans accroître dans la même proportion la toxicité du médicament ; de sorte que la marge de sécurité des produits ainsi obtenus serait beaucoup plus élevée que celles du véronal ou de ses premiers homologues à radicaux saturés. Cette notion est encore discutée ; cependant il semble que le terme le plus connu de cette nouvelle série, la diallylmalonylurée ou « dial » n'ait plus à faire ses preuves.

C'est donc seulement en industrie pharmaceutique, où le prix de revient de médicaments n'intervient guère, s'ils sont d'une efficacité avérée, que l'on trouve des utilisations de l'alcool allylique. Mais un abaissement du prix de revient de ce composé en ferait peut-être une matière première abor-

dable pour l'industrie organique en général. On pourrait par exemple tenter de reproduire par synthèse les nombreux dérivés allyliques existant dans les huiles essentielles : Eugénol, Apiol, Estragol, Safrol, etc. Il n'est pas interdit de penser que l'alcool allylique puisse jouer un rôle comme solvant, le jour où l'on aura besoin d'un alcool non saturé.

On ne saurait attribuer ce prix de revient élevé de l'alcool allylique qu'à l'insuffisance de ses méthodes de préparations actuelles. On trouve dans la littérature chimique une foule de tentatives d'obtention de ce composé, à partir des produits les plus divers ; mais parmi ces essais, on rencontre bien plus de modes de formation que de procédés de préparation pratiquement utilisables. En effet, les auteurs de ces recherches se sont adressés à des matières premières peu accessibles, ou bien ils n'ont obtenu que de mauvais rendements. Citons dans le premier cas :

- l'hydrolyse de l'iodure d'allyle [2] ;
 - l'action de la potasse sur la chlorhydrine ou la bromhydrine du triméthylène [17-19] ;
 - la réduction de l'acroléine [4, 5, 6] ;
 - l'action de l'acide formique sur les mono et diglycérides [20] ;
- et dans le second :

- la décomposition catalytique de la glycérine [18] ;
- l'action des métaux sur la dichlorhydrine [7 à 13], sur la dibromhydrine [14] et sur l'épichlorhydrine [15-16].

Deux méthodes seulement sont d'un emploi courant malgré leurs imperfections :

- l'action de l'acide oxalique sur la glycérine ;
- l'action de l'acide formique sur le même triol.

Il y a une quinzaine d'années, on admettait une similitude de décomposition des produits intermédiaires formés au cours de ces estérifications. Pour préciser davantage, l'action de l'acide oxalique donnait naissance à une mono-oxaline se transformant en monoformine par décarboxylation, puis en alcool allylique par perte des éléments de l'anhydride carbonique et de l'eau. Avec l'acide formique, il semblait rationnel de penser qu'il se formait directement l'ester monoformique.

Mais Chattaway [28] a montré, en 1914, que l'estérification de la glycérine par l'acide oxalique conduisait principalement à une dioxaline neutre, et Coffey et Ward [29] ont tiré

un excellent parti de ces conclusions, en publiant un procédé de préparation à l'acide oxalique qui jouit, à l'heure actuelle, de la faveur des chimistes dans les laboratoires de recherches, tout au moins.

Simultanément et postérieurement à ces travaux quelques auteurs ont cherché à substituer l'acide formique à l'acide oxalique. Ils y ont été incités par le fait que, depuis cette époque, l'acide oxalique s'obtient à partir de l'acide formique. Envisageant toujours l'existence intermédiaire d'une monoformine, leurs résultats ne furent pas très heureux. Aussi, persuadé qu'un mécanisme plus complexe intervenait dans cette réaction, nous avons pensé que son étude serait intéressante à reprendre *entièrement* : le mécanisme étant alors élucidé, nous pourrions, sur ces bases nouvelles, essayer d'établir un véritable procédé de préparation de l'alcool allylique au moyen de l'acide formique. Cette tentative a d'ailleurs été fructueuse.

En examinant du point de vue physico-chimique la substitution de l'acide oxalique par l'acide formique, on doit considérer la limite et la vitesse d'estérification. Si l'on compare les constantes d'ionisation des deux acides, on constate que celle de l'acide oxalique ($3,8 \times 10^{-2}$ comme mono-acide) est 178 fois, environ, supérieure à celle de l'acide formique ($2,14 \times 10^{-4}$). Et l'on sait que la force de l'acide a une influence manifeste sur la vitesse d'estérification, tandis que son action est peu appréciable sur la limite. Relativement à cette dernière, l'acide formique anhydre n'est guère commercial et la relation

$$K. C. alcool \times C \text{ acide} = C \text{ ester} \times C \text{ eau}$$

montre que la présence d'une certaine quantité d'eau est défavorable à la production de l'ester.

Ces premières considérations : ralentissement vraisemblable de la vitesse, diminution possible de la limite par suite de l'emploi d'un acide hydraté pourraient expliquer, en première approximation, les résultats médiocres obtenus par les auteurs ayant utilisé l'acide formique en lieu et place de l'acide oxalique. Mais ce qui vient d'être dit se rapporte aux monoalcools; or, dans la glycérine, se trouvent trois groupements fonctionnels contigus, dont l'influence réciproque peut se manifester au cours de l'estérification.

Aussi, n'envisageant que le côté chimique de la réaction, nous avons pensé à comparer les produits de l'estérification de la glycérine par l'acide formique avec des formines de

constitution bien connue, préparées par action du formiate de sodium sur les halohydrines.

De cet exposé succinct découle le plan de notre travail :

Dans le premier chapitre, nous rappelons la méthode à l'acide oxalique et décrivons le mécanisme de la réaction déduit par Chattaway de ses recherches sur les oxalines.

Le second chapitre est consacré à l'étude de l'estérification de la glycérine par l'acide formique et de l'isolement des produits de la réaction.

Pour obtenir les formines de constitution connue, à l'aide du formiate de sodium, nous avons été amené à préparer dans un état de pureté suffisant, un certain nombre de dérivés halogénés de la glycérine et à essayer de les caractériser, avec plus ou moins de succès, en les transformant en dérivés cristallisés. L'ensemble de ces recherches sur les halohydrines fait l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre traite de l'obtention des esters formiques à l'état pur par action du formiate de sodium sur les halohydrines ainsi préparées.

Nous exposons, dans le chapitre suivant, l'étude comparative des produits de décomposition gazeux des différents esters formiques ; et dans le sixième chapitre, celle des produits de décomposition liquides ainsi que les conclusions tirées de l'ensemble de ces recherches, sur la nature constitutive des produits de la réaction de l'acide formique sur la glycérine.

Les observations faites au cours de ce travail nous ont permis de mettre sur pied une méthode de préparation de l'alcool allylique, qui donne des rendements notablement supérieurs à ceux de tous les procédés actuellement connus. Le septième chapitre contient l'exposé de cette méthode qui semble devoir concurrencer avantageusement le procédé à l'acide oxalique, grâce à une meilleure utilisation de l'acide mis en œuvre.

Avant d'entrer dans les détails de ce travail, nous prions M. le Professeur Béhal d'agréer l'expression de nos sentiments respectueux et reconnaissants pour l'accueil bienveillant qu'il nous fit dans son laboratoire et pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

C'est aussi pour nous un très agréable devoir de remercier ici M. le Professeur Darzens qui nous fit l'honneur de

nous confier les fonctions de préparateur du cours de chimie de l'Ecole Polytechnique. Nous avons acquis de précieuses connaissances auprès de ce maître éminent dont l'érudition et l'activité embrassent tous les domaines de la chimie.

Après avoir guidé nos premiers pas dans la recherche organique, M. le Professeur agrégé Delaby a bien voulu nous donner le sujet de ce travail. Non content de nous prodiguer au laboratoire, son aide, ses conseils et ses encouragements, il nous a soutenu, au cours de circonstances pénibles, de toute la force de son appui moral et de sa bienveillante influence.

Ce n'est pas sans émotion que nous nous permettons de lui témoigner ici notre très vive et très affectueuse gratitude et notre profond dévouement.

Nous adressons aussi nos sincères remerciements au Conseil de la Faculté de Pharmacie de Paris qui a bien voulu nous accorder une subvention sur les fonds du legs Le Mettais.

CHAPITRE I

ACTION DE L'ACIDE OXALIQUE SUR LA GLYCÉRINE

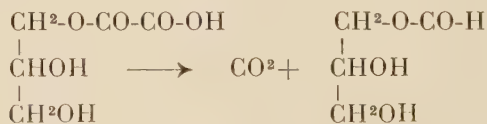
On sait qu'on préparait autrefois l'acide formique par la méthode de Lorin (1) qui consistait à chauffer l'acide oxalique et la glycérine à 100-110° dans un appareil à distillation ordinaire. On admit pendant assez longtemps que l'acide oxalique se dédoublait simplement par chauffage en acide carbonique et acide formique, ce dernier étant susceptible de donner à son tour de l'oxyde de carbone et de l'eau.



Ce n'est qu'en 1869 que P. Tollens et H. Henninger [22] caractérisèrent dans cette préparation un important produit accessoire, l'alcool allylique. Ces auteurs remarquèrent que, lorsqu'à 105-110° tout dégagement gazeux a cessé et qu'il ne distille plus d'acide formique, si l'on pousse la température aux environs de 200°, un nouveau dégagement de gaz se manifeste et il distille un liquide principalement constitué par du formiate d'allyle. En même temps, par agitation avec de l'éther du produit de la réaction de l'acide oxalique sur la glycérine, ils isolèrent « une huile distillant dans le vide à 165°, mais qui chauffée à l'air se décomposait en alcool allylique et eau » et se dédoublait par l'eau à froid en glycérine et acide formique. Cette huile donnait à l'analyse « des chiffres se rapprochant de ceux de la monoformine ».

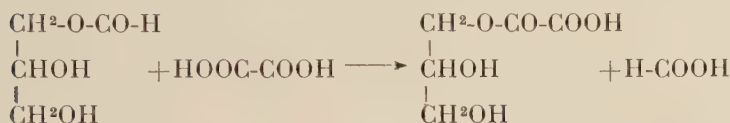
Tollens et Henninger basèrent sur ce fait une explication de la production de l'acide formique et de l'alcool allylique qui fut généralement admise et qu'on trouve encore dans la plupart des traités de chimie organique :

1° L'acide oxalique agissant sur la glycérine donne la mono-oxaline. Celle-ci se décompose à 105-110° avec perte de gaz carbonique et donne la monoformine.



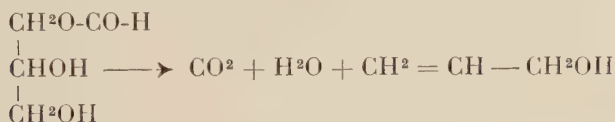
(1) M. LORIN, C. R. 61 p. 382 (1865). Bull. [2] t. 5, p. 8, 10. (1866). et [2] t. 20, p. 242 (1873).

2° L'acide oxalique déplace de la monoformine l'acide formique, qui, mis en liberté, passe à la distillation.



Dans le cas où l'on ajoute au cours de l'opération de nouvelles quantités d'acide oxalique, on peut encore admettre que l'eau provenant de la déshydratation de cet acide ultérieurement introduit saponifie simplement la monoformine.

3° L'alcool allylique provient de la décomposition par la chaleur de la monoformine, suivant l'équation :



La quantité d'alcool allylique ainsi produite était évaluée par Tollens et Henninger au cinquième de la quantité d'acide oxalique introduite dans l'opération.

Münder et Tollens [25] complétèrent ces données en 1873. D'autres auteurs s'occupèrent aussi de la question. Citons Vincent et Delachanal [23], H. Tornoë [24], A. Bigot [26] et Nef [27].

Mais surtout un fait nouveau fut découvert en 1881 par van Romburgh [59]. Cet auteur trouvant que les détails fournis par Tollens et Henninger manquaient de précision, renouvela leurs expériences et en agitant la masse réactionnelle avec de l'éther, il isola, non pas une monoformine, mais une diformine, qu'il décrivit avec beaucoup de détails. C'est à cette diformine qu'il attribue la production d'acide formique et d'alcool allylique.

Ce n'est qu'en 1914 que F. D. Chattaway [28] réussit à élucider cette question avec toute la précision désirable. D'après lui, l'acide oxalique réagit avec la glycérine, comme d'une façon tout à fait générale avec les autres alcools, en donnant un ester oxalique acide et un ester oxalique neutre :

1° L'oxalate acide ou mono-oxaline est instable et se décompose sous l'influence d'une élévation de température, comme l'ont indiqué Tollens et Henninger, en gaz carbonique et monoformine ; l'acide formique est déplacé par un excès d'acide oxalique et le cycle des opérations recommence.

2° L'oxalate neutre ou dioxaline normale 1,2 est le corps qui joue le principal rôle dans la production de l'alcool allylique et du formiate d'allyle. A 225° il se décompose spontanément en acide carbonique et alcool allylique. Estérifié par sa fonction alcool restée libre par une nouvelle molécule d'acide oxalique, il donne une dioxaline mixte, qui, à 110°, perd une molécule de gaz carbonique pour se transformer en un ester mixte oxalique et formique. Ce dernier produit, à 225°, se décompose comme la dioxaline interne avec perte de 2 CO² pour donner le formiate d'allyle.

Ces faits, Chattaway les a prouvés à l'aide d'une méthode réellement originale : Le mélange réactionnel après la première élimination de gaz carbonique (à 110°) a été traité par l'ammoniaque ou l'aniline. Chattaway a ainsi obtenu de l'oxamide ou de l'oxanilide, corps qui ne peuvent être produits qu'aux dépens d'un ester normal de l'acide oxalique. De plus la quantité d'amide formée a toujours correspondu à la quantité d'alcool allylique obtenue.

De sorte qu'on peut, d'après Chattaway, représenter l'ensemble des réactions par le tableau ci-contre (page 13).

On pourrait tirer d'un travail un peu plus récent de Hantzsch [58] les mêmes conclusions que des recherches de Chattaway. Orlow (1) avait cru isoler du produit de la réaction de l'aniline sur la monoformine trois formanilides isomères. Dans le mémoire cité, Hantzsch a démontré que la monoformine employée par Orlow n'était pas pure et a identifié deux des soi-disant formanilides décrites par cet auteur avec l'oxamide et l'acide oxanilique. Or on peut déduire facilement l'origine des trois produits ainsi obtenus :

la formanilide provient d'une monoformine et peut-être d'une diformine ;

l'acide oxamique provient d'un oxalate acide ;

l'oxanilide d'un oxalate neutre.

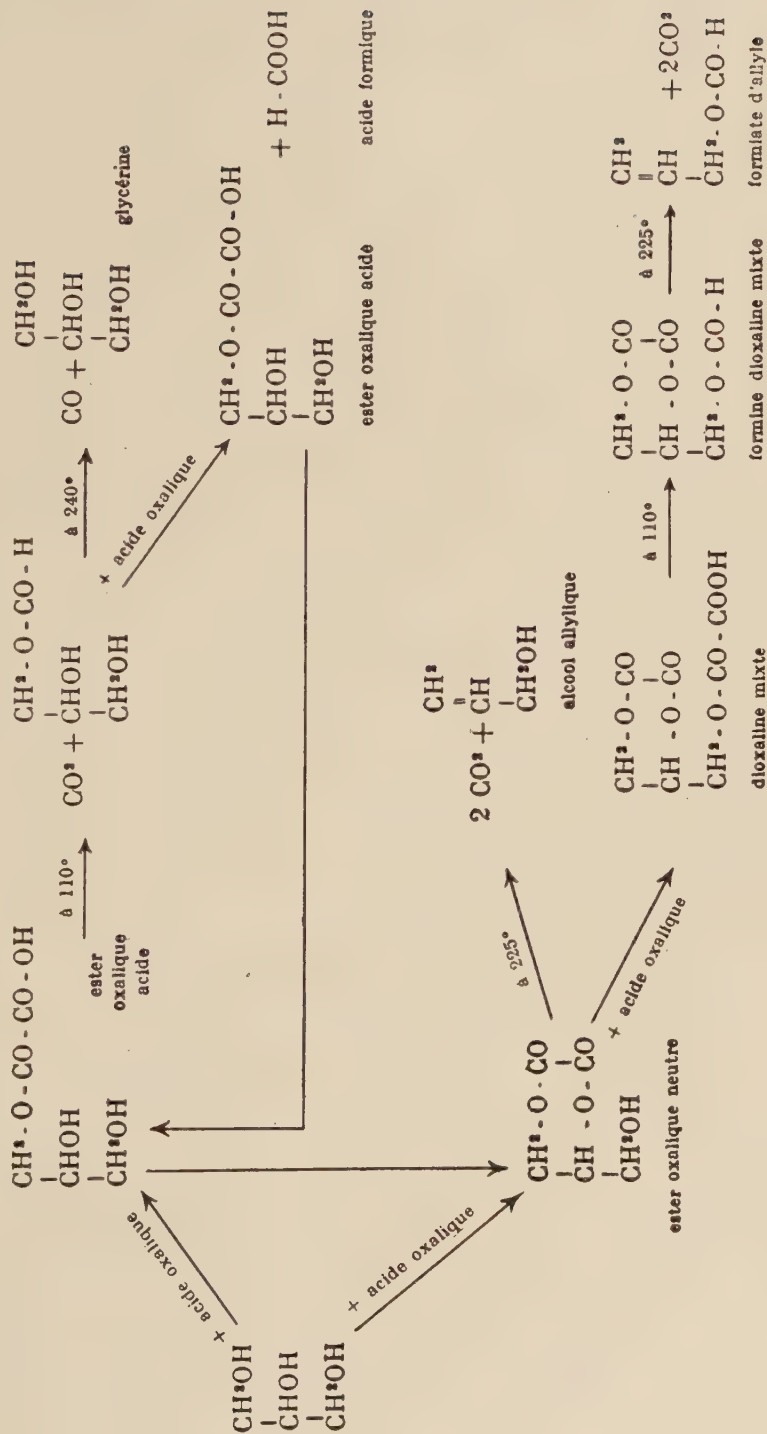
Signalons que la monoformine d'Orlow n'était autre que le produit de réaction de l'acide oxalique sur la glycérine, n'ayant subi aucune purification.

De ses recherches, Chattaway a tiré dans un mémoire postérieur les conclusions suivantes sur lesquelles il étaie

(1) E. ORLOW, Journ. Soc. Phys. Chim. R. t. 37, p. 439 (1905) d'après ZENTRALBLATT (1905) II p. 403.

MÉCANISME DE L'ACTION DE L'ACIDE OXALIQUE SUR LA GLYCÉRINE

d'après F. D. CHATTAWAY



une nouvelle méthode de préparation de l'alcool allylique :

1° Il est nécessaire d'employer de l'acide oxalique anhydre ;

2° L'estérification doit se faire au bain-marie dans le vide.

Suit la description du procédé, qui donne 300 grammes d'alcool allylique pur pour 1000 grammes de glycérine.

Mais ce sont S. Coffey et C. F. Ward [29] qui tirèrent le meilleur parti des conclusions de Chattaway. Ces chimistes donnèrent en 1921 un mode de préparation de beaucoup supérieur à tous ceux employés précédemment, puisqu'il permet d'atteindre en une seule estérification de la glycérine un rendement de 63 % de la théorie pour la glycérine mise en œuvre. Les principales caractéristiques de ce procédé sont :

1° La grande quantité d'acide oxalique introduite dans l'opération, soit deux fois celle de la glycérine utilisée. On voit que cette quantité correspond à peu près à celle qui est nécessaire pour la production de l'ester dioxalique mixte.

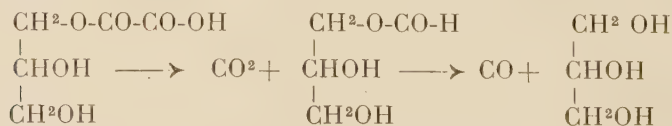
2° L'utilisation d'un vide partiel de 120 à 150 $\frac{m}{m}$ pendant toute la première partie de l'opération, la seconde s'effectuant, comme d'habitude, à la pression atmosphérique.

Sans décrire en détails ce procédé, nous dirons seulement que suivant ces auteurs 1 kg de glycérine traité par 2 kgs d'acide oxalique anhydre donne naissance à 400 grammes d'alcool allylique ou 400 grammes de formiate d'allyle et à 160 grammes d'acide formique libre. On récupère 320 grammes de glycérine pouvant rentrer dans le cycle des opérations.

L'examen des ces chiffres nous suggère les deux remarques suivantes ;

1° La décomposition de la glycérine en acroléine est négligeable dans une opération bien conduite, la quantité de glycérine disparue correspondant à peu près à la quantité d'alcool allylique obtenue.

2° Il n'en est pas de même de l'acide oxalique dont une partie encore importante ne donne ni alcool allylique ni acide formique, mais est soumise à la réaction destructive :



En effet :

1° Sur 1000 grammes de glycérine mise en œuvre, on

en récupère 320 grammes; 680 grammes ont donc disparu. Si en théorie une molécule de glycérine donne une molécule d'alcool allylique, ces 680 grammes ont dû donner

$$\frac{58 \times 680}{92} = 428 \text{ d'alcool. Or on en récupère 400 grammes.}$$

Si l'on tient compte des pertes au cours de la saponification du formiate d'allyle et du séchage sur carbonate de potasse, on voit que toute la glycérine disparue a bien été utilisée pour produire de l'alcool allylique.

2° On peut dresser le bilan de l'acide oxalique disparu d'après les quantités des différents produits retirés de la réaction :

400 grammes d'alcool allylique total n'ont pu être produits que par la décomposition de :

$$\frac{400 \times 90}{58} = 620 \text{ grammes d'acide oxalique}$$

160 grammes d'acide formique récupéré sont dus à la transformation de :

$$\frac{160 \times 90}{46} = 313 \text{ grammes d'acide oxalique}$$

214 grammes d'acide formique combiné à l'état de formiate d'allyle (400 grs) correspondent à :

$$\frac{214 \times 90}{46} = 418 \text{ grammes d'acide oxalique}$$

Au total, ont servi à ces différentes réactions :

1351 grammes d'acide oxalique anhydre.

En tenant compte comme précédemment de la perte mécanique d'une certaine quantité de produit, on constate que sur les deux kilogs d'acide oxalique employé, 500 à 600 grammes se sont transformés intégralement en CO , CO^2 et H^2O .

C'est à la méthode de S. Coffey et J. C. Ward que nous nous sommes adressés pour préparer l'alcool allylique nécessaire aux recherches exposées plus loin.

Nous ne pouvons que confirmer les chiffres donnés par les auteurs. Avec un peu d'habitude du procédé on les obtient facilement et ces faits expliquent la préférence que les chimistes ont accordée à cette méthode dès son apparition.

CHAPITRE II

ESTÉRIFICATION DE LA GLYCÉRINE PAR L'ACIDE FORMIQUE ISOLEMENT DES ESTERS FORMIQUES

Les formines ayant été décelées dans le produit de la réaction de l'acide oxalique sur la glycérine, il était naturel qu'il vienne à l'esprit des chercheurs de substituer l'acide formique à l'acide oxalique et d'obtenir ainsi une nouvelle méthode de préparation de l'alcool allylique. Mais cette substitution n'eut pas, pendant longtemps, sa raison d'être, le prix de l'acide formique étant nettement plus élevé que celui de l'acide oxalique. De plus, on rencontrait de grandes difficultés dans la préparation de l'acide formique de forte concentration. Aussi ce n'est qu'en 1913 qu'un mémoire de A. Kœhler [30] décrivit un procédé utilisant l'acide formique à 88 %, produit devenu industriel.

Ce procédé consiste à chauffer, sans précautions spéciales, 100 grammes de glycérine avec 80 grammes d'acide formique à 88 %, d'abord au bain-marie pendant une heure, puis au bain d'huile, en séparant les premières portions, distillant avant 200° et renfermant de l'acide formique dilué, des secondes qui se décomposent entre 200° et 250° 260° en alcool allylique et formiate d'allyle. Une saponification et une rectification de l'alcool libéré terminent la préparation.

D'après Kœhler, 100 grammes de glycérine, ainsi traitée, donnent :

32 grammes d'alcool allylique « pur » 93°-95°.

55 grammes d'acide formique à 25 %.

25 grammes de glycérine résiduaire.

Le point d'ébullition de 93°-95° donné par Kœhler est un peu inférieur à celui de l'espèce pure. On prend généralement 95°-97° et pour avoir le rendement exact il faudrait donc diminuer légèrement le chiffre donné par cet auteur.

L'exposé du procédé est suivi de considérations théoriques basées sur l'indice de saponification de la masse brute, chauffée

au bain-marie, et les différentes quantités de produits obtenus ou récupérés. Kœhler prétend avoir ainsi prouvé la présence intermédiaire de monoformine, qui constituerait, d'après lui, la moitié du mélange réactionnel.

C'est aussi l'opinion d'Agnès Hoff [32] qui a étudié en 1916 la variation du rendement de la préparation de l'alcool allylique avec celle des proportions respectives d'acide formique et de glycérine. D'après cet auteur, on obtiendrait les meilleurs résultats en mélangeant cinq molécules de glycérine et une molécule d'acide formique et en rétablissant ces proportions après chaque décomposition, en ajoutant la quantité voulue d'acide formique à la glycérine résiduaire. La formation de l'alcool allylique est attribuée à la décomposition de la monoformine, sans que soit donnée aucune preuve directe de cette assertion.

Enfin le travail le plus récent sur cette question est dû à O. Kaum et C. S. Marvel et a été publié en 1921 dans *Organic Syntheses* [33]. Ces auteurs emploient, pour 1000 grammes de glycérine, 600 grammes d'acide formique à 85 %, mais l'acide est ajouté en plusieurs fois, la seconde addition ne s'effectuant qu'après la décomposition des esters obtenus après un premier chauffage et ainsi de suite pour les autres additions. Il ne nous semble pas que les meilleures conditions soient ainsi réalisées, l'acide formique étant toujours en trop faible quantité pour conduire à une bonne estérification de la glycérine. De fait, si l'on obtient, par titrage au brome des produits bruts de décomposition, des chiffres correspondant à 285-295 grammes d'alcool allylique pur pour un kilog de glycérine, ces résultats, d'ailleurs légèrement inférieurs à ceux de Kœhler, doivent être considérés comme la somme de ceux de plusieurs opérations consécutives. En remplaçant l'acide formique à 85 % par un acide à 90 %, les auteurs ont fait passer les rendements de 45-47 % de la théorie à 50-54 %. Ce fait prouve l'insuffisance de la quantité d'acide mise en œuvre dans le premier cas.

L'exposé qui précède montre que, d'une façon générale, les chimistes qui se sont occupés de la question, ont toujours envisagé la formation d'une monoformine. Ils n'ont jamais trouvé d'intérêt à dépasser la proportion d'une molécule et demie d'acide formique pour une molécule de glycérine.

En étudiant l'action de l'acide formique sur la glycérine dans les proportions indiquées par Kœhler, dont le procédé est, comme nous l'avons vu, celui qui donne les meilleurs résul-

tats, nous avons pu confirmer que la limite d'estérification était rapidement atteinte au bain-marie. Puis par fractionnements successifs du mélange réactionnel, nous nous sommes rapidement rendu compte que l'estérification dépassait notablement le stade monoformine et nous avons caractérisé une diformine. Les points d'ébullition du mono et du diester sont assez voisins et il ne faut pas songer à obtenir par distillation fractionnée une séparation quantitative des deux corps, d'autant que la glycérine non estérifiée vient augmenter les difficultés de cette opération. Mais, grâce aux indications données par les indices de saponification des différentes fractions, nous avons pu isoler, à l'état pur, de petites quantités des deux esters formiques, des portions dans lesquelles l'un ou l'autre prédominait. C'est aussi en nous basant sur ces données que nous croyons pouvoir avancer que la quantité de monoformine existant dans le mélange est relativement faible et ceci même dans le cas où la quantité d'acide formique introduite est inférieure à celle théoriquement nécessaire pour transformer toute la glycérine en diester. Il est probable que la monoformine ne constitue qu'un produit transitoire ayant les plus grandes tendances à se transformer en diformine.

Pour différencier les produits ainsi isolés des esters de constitution connue, obtenus à partir des halohydrines de la glycérine et dont on trouvera plus loin la description, nous appellerons les premiers : monoformine et diformine « d'estérification ».

Voici quelles sont les constantes de ces produits :

Monoformine d'estérification

Point d'ébullition : 154°-157° sous 10 mm.

Densité : $D_4^{20} = 1,3052$.

Indice de réfraction : $n_D^{12,5} : 1,4614$.

Réfraction moléculaire : trouvée : 25,47.

Réfraction calculée d'après Roth et Eisenlohr : 25,26.

— — d'après Lorentz et Brühl : 25,42.

La monoformine a été décrite sommairement par Tollens et Henninger [22] comme un liquide bouillant à 165° dans le vide. Hantzsch, dans son travail sur la formanilide [58] a précisé : 165° sous 20 mm de mercure.

Diformine d'estérification

Point d'ébullition : 148°-149° sous 15 mm.

Densité : $D_0^\circ = 1,32096$.

Indice de réfraction à 23°4 : $n_D^{23.4}$: 1,4492.

Réfraction moléculaire : trouvée : 30,56.

Réfraction calculée d'après Roth et Eisenlohr : 30,12.

— d'après Lorentz et Brühl : 30,37.

La diformine isolée par Van Romburgh dans le produit de la réaction de l'action oxalique sur la glycérine possédait les constantes suivantes :

Point d'ébullition : 163°-166° sous 20-30 mm.

Densité : D_0^{15} : 1,304

Outre ce travail, il nous faut mentionner :

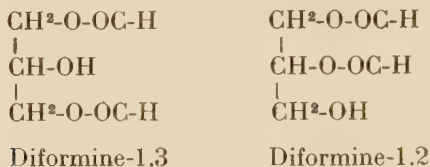
Le brevet allemand 199.873 et le brevet français 385.618 pris en 1907 par la Nitritfabrik Kœpernick [61] suivant lesquels on obtient avec facilité la diformine en chauffant la glycérine avec un grand excès d'acide formique 100 %. Il n'est pas fait mention des constantes du produit obtenu.

Un travail de M. Wahl [62] selon lequel on arrive aussi à la diformine en additionnant le mélange réactionnel d'un solvant volatil, tel que le toluène qui forme avec l'acide formique et l'eau d'estérification un mélange azéotropique. La diformine ainsi préparée passe à la distillation à 158°—160° sous 18 $\frac{m}{m}$ de mercure.

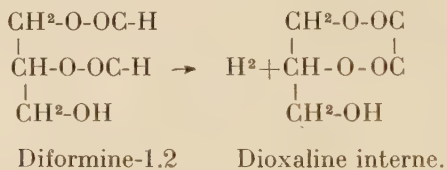
La triformine a été décrite par Van Romburgh [21] comme un corps solide fondant à 18° et bouillant à 266° à la pression ordinaire, presque sans décomposition. Ce triester s'obtient difficilement par chauffages successifs de la glycérine avec de l'acide formique 100 %. Il ne paraît donc pas devoir se former dans les conditions ordinaires. de préparation de l'alcool allylique et il n'est pas étonnant que nous n'en ayons pas trouvé trace.

Nous avons pensé que l'action de l'aniline sur le mélange réactionnel était susceptible de nous donner des indications sur la constitution de la diformine d'estérification. On pouvait

prévoir en effet des modes de décomposition différents pour les deux diesters possibles :



et en particulier, on pouvait supposer que dans la diformine-1.2 le voisinage des deux radicaux formyle faciliterait une cyclisation avec perte d'une molécule d'hydrogène :



On serait donc retombé dans le cas étudié par Chattaway. Mais, d'une part l'estérification ne s'accompagne d'aucun dégagement gazeux, d'autre part l'action de l'aniline ne nous a jamais fourni d'oxanilide, mais toujours de la formanilide, corps ne pouvant provenir que d'un ester formique. Il nous a donc fallu conclure :

Soit à l'absence de quantité notable de diformine-1.2 dans le mélange.

Soit à l'inexistence du mode de décomposition que nous venons de décrire, tout au moins à la température de l'estérification.

Partie expérimentale

a) *Estérification.*

Les proportions indiquées par A. Kœhler comme les meilleures pour l'obtention de l'alcool allylique sont, pour 100 grammes de glycérine à 30° B : 80 grammes d'acide à 88 %.

L'acide que nous avons employé titrait 87,6 % en H-COOH pur.

A la température du bain marie, le mélange préparé suivant les proportions ci-dessus indiquées atteint pratique-

ment au bout de deux heures sa limite d'estérification. Ainsi :

	Indice d'acidité en mmgrs KOH	Indice de saponification
Après une heure de chauffe au bain-marie	297,9	203,6
Après deux heures de chauffe au bain-marie	294,3	207,1
Après trois heures de chauffe au bain-marie	293,9	207,8

Remarquons que cette limite correspond à une quantité d'acide formique non combiné nettement supérieure à la quantité combinée.

Si l'on abandonne le mélange d'acide formique et de glycérine à la température du laboratoire on atteint la même limite au bout de 5 à 6 jours. Ainsi le nombre de centimètres cubes de solution normale de potasse, nécessaire pour neutraliser 5 cc. du produit, a été :

Au moment du mélange	50 cc. 7
Après 17 heures	35 cc. 9
Après 24 heures	35 cc. 5
Après 2 jours	34 cc. 7
Après 4 jours	33 cc. 9
Après 5 jours	33 cc. 2
Après 6 jours	32 cc. 8
Après 12 jours	32 cc. 8

Ce dernier chiffre correspond à un indice d'acidité de 297,8, soit sensiblement le même qu'après une heure de chauffe du mélange au bain-marie,

L'estérification, tant à froid qu'à chaud, n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux. Le produit obtenu est miscible à l'eau en toutes proportions, mais il est saponifié presque instantanément, ce qui rend le titrage de l'acidité impossible en solution aqueuse. On a donc opéré en solution alcoolique et le plus rapidement possible. Dilué au cinquième avec de l'eau et agité immédiatement avec de l'éther, le mélange ne cède absolument rien à ce dissolvant, même si l'on sature l'eau de chlorure de sodium.

b) *Fractionnement.*

185 grammes du mélange ainsi obtenu ont été soumis à la

distillation dans le vide. Le fractionnement a donné sous 15 mm de mercure :

Fractions	Températures	Poids des fractions
I	0-150	55 grammes
II	150-155	3 —
III	155-160	47 —
IV	160-165	21 —
V	165-168	22 —
VI	Résidu Eb > 168°	31 —

Au début passe l'acide formique qui n'a pas réagi. Quant aux fractions III à VI, leur acidité et la proportion d'acide formique combiné sont les suivantes :

	Poids de substance	Nombre de cm ³ de potasse-nécessaires pour neutraliser	pour saponifier	Acide formique combiné %
Fraction III	0,9935	0,20	9,54	43,2
Fraction IV	1,2714	0,15	10,97	40,4
Fraction V	1,0354	0,15	7,56	32,9
Résidu VI	0,9943	0,10	2,51	11,1

Les chiffres théoriques donnant l'acide combiné sont les suivants :

{	Monoformine	38,3 %
	Diformine	62,16
	Triformine	78,40

Ces résultats, nous ont amené à rechercher dans une autre opération un fractionnement plus complet. 174 grammes du mélange estérifié par deux heures de chauffe au bain-marie nous ont donné dans un premier fractionnement sous 11/12 mm.

Fraction A = 73 grammes passant de 149 à 159.

— B = 24 — — 160 à 171.

— C = 7 — — 171 à 174.

Les 73 grammes de têtes, après un chauffage de deux à trois heures à 140°-150° pour éliminer les dernières traces d'acide formique, nous ont donné par un nouveau fractionnement sous 9 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$:

Fraction	Températures	Poids de la fraction
a)	avant 147	5,5 grammes
b)	147-150	12 —
c)	150-153	15 —
d)	153-156	7,5 —
Résidu	Eb > 156°	29 —

Aux 29 grammes de résidu, on a ajouté la fraction B, chauffé à nouveau une heure au bain d'huile à 140°-150°, puis distillé sous 10 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$:

Fraction	Températures	Poids de la fraction
e)	154-157	7 grammes
f)	157-160	11 —
g)	160-163	5 —
h)	163-166	4 —
i)	166-169	4 —

Après avoir constaté que toutes ces fractions étaient neutres au méthylorange, en solution alcoolique, même à l'ébullition, nous avons déterminé l'indice de saponification et nous l'exprimons en acide combiné.

Fraction	Substance	Centimètres cubes de potasse utilisés pour saponifier	Acide formique combiné %
b)	1,1520	12,53	50,03
c)	1,0827	11,56	48,69
d)	0,8892	7,9	41,07
e)	1,1244	9,31	38,09
f)	0,9429	6,72	32,8
g)	0,8408	4,9	26,75
h)	1,4145	5,34	17,64
i)	1,6058	3,1	8,87

En se reportant aux chiffres théoriques donnés plus haut, on voit :

Que les fractions *b*, *c*, *d*, sont des mélanges de mono et de diformine.

Que la fraction *e* paraît être de la monoformine à peu près pure.

Que les portions suivantes contiennent des proportions croissantes de glycérine non estérifiée.

Monoformine

La fraction *e* nous a fourni les constantes suivantes :

Densité à 0° : D_0^0 : 1,3052

Densité à 12°,5 : $D_0^{12,5}$: 1,2936

Indice de réfraction : $n_0^{12,5}$: 1,4614

Réfraction moléculaire : trouvée : 25,47

Réfraction calculée d'après Roth et Eisenlohr : 25,26

— — d'après Lorentz et Brühl : 25,42

Etant donnée la faible quantité de produit dont nous disposions, nous n'avons pas poussé plus loin la rectification, d'autant que celle-ci nous a semblé s'accompagner d'une légère décomposition du produit. Mais afin de vérifier que le corps ainsi isolé n'était pas un mélange de diformine et de glycérine, nous avons rassemblé les fractions voisines *d* et *f* et les avons redistillées en remplaçant la rentrée d'air par une rentrée de gaz carbonique sec. Au second fractionnement, nous n'avons obtenu dans les environs du point donné par la fraction *e*, que trois portions équivalentes, de 2 à 3 centimètres cubes :

		Proportion d'acide combiné
		—
Portion 1	155°-157° sous 14 $\frac{m}{m}$	42,6
— 2	157°-159° —	39,9
— 3	159°-161° —	37,9

La monoformine ne semble donc pas constituer une proportion bien considérable du mélange réactionnel. Peut-être subit-elle au cours des rectifications une transformation partielle en diformine et glycérine.

Diformine

Les importantes fractions de tête a), b), et c) ont été redistillées dans le vide, avec une rentrée capillaire de gaz carbonique. Au bout de trois rectifications on a isolé principalement une portion passant à 148-149 sous 15 $\frac{m}{m}$, qui, après avoir été laissée huit jours dans le vide sulfurique, a donné au titrage les résultats suivants :

	Prise d'essai	cc de potasse nécessaires pour saponifier	Acide formique combiné %
I	0,9793	13,21	62,05
II	1,0173	13,63	61,66

C'est donc de la diformine.

Sa densité est D_0° : 1,3209 et son indice de réfraction à $23,4$: $n_D^{23,4}$: 1,4491, ce qui correspond à une réfraction moléculaire de 30,56. Les tables de Roth et Eisenlohr donnent pour une diformine : 30,12 et celles de Lorentz et Brühl : 30,37.

Action de l'Aniline

80 grammes de mélange réactionnel sont chauffés avec 80 grammes d'aniline pure pendant sept heures à 75° - 80° . Le liquide résultant de cette opération se sépare en deux couches, l'inférieure, colorée en jaune, la supérieure très brune. Les poids de ces fractions sont respectivement 37 et 122 grammes.

La couche supérieure laisse déposer par simple refroidissement dans la glace d'abondantes aiguilles blanches très solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'eau, de point de fusion : 45° - 46° ,

La couche inférieure ne cristallise pas par refroidissement. On l'épuise directement à l'éther par 3 fois. Evaporé, le solvant laisse un liquide jaunâtre qui donne par refroidissement les mêmes aiguilles blanches de F : 45° - 46° . On fait recristalliser dans l'eau et on caractérise facilement dans ce produit la formanilide. En aucun cas on n'a trouvé de traces d'oxanilide.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DE QUELQUES HALOHYDRINES DE LA GLYCÉRINE EN VUE DE L'OBTENTION DES ESTERS FORMIQUES CORRESPONDANTS

Notre but étant de comparer les formines obtenues par action de l'acide formique sur la glycérine avec des esters de constitution connue, nous avons pensé à préparer ces derniers par action du formiate de sodium sur les dérivés halogénés symétriques et asymétriques de la glycérine.

Parmi ceux-ci, trois sont particulièrement accessibles : la monochlorhydrine-1, la dichlorhydrine-1.3 et la dibromhydrine-1.2. Mais pour des raisons que nous exposerons plus loin, nous avons cru devoir écarter, au premier abord, l'emploi de la dibromhydrine-1.2 pour la préparation de la diformine asymétrique et, de plus, il nous avait semblé d'un certain intérêt d'obtenir les deux diformines à partir des deux dichlorhydrines, afin de nous rendre compte des aptitudes réactionnelles respectives de ces deux produits. C'est pourquoi une partie de ce chapitre traite de la préparation de la dichlorhydrine-1.2, bien que nous n'ayons pu y apporter aucune amélioration sensible. Nous mentionnerons rapidement ces essais de préparation et quelques essais de caractérisation par transformation en dérivés solides.

1° PRÉPARATION DES α -CHLORHYDRINES **(monochlorhydrine 1, dichlorhydrine 1.3.)**

Ces dérivés s'obtiennent sans difficulté à partir du produit commercial connu sous le nom de dichlorhydrine de la glycérine, sur la préparation duquel on trouvera de nombreuses références dans la partie bibliographique. On sait que ce produit est un mélange contenant environ 90 % de dichlorhydrine-1.3, 9 % de dichlorhydrine-1.2 et des traces de monochlorhydrines et de glycérine. La distillation à pression ordinaire en sépare aisément la dichlorhydrine symétrique qu'on débarasse des produits de décomposition par une rectification dans le vide. De la dichlorhydrine-1.3, on passe facilement

à la monochlorhydrine 1 par l'intermédiaire de l'épichlorhydrine, suivant la méthode indiquée récemment par MM. Fourneau et Ribas Y Marques [68-79]. Grâce à l'emploi d'une soude de très forte concentration, nous avons pu améliorer légèrement, le rendement de la préparation de l'épichlorhydrine mentionné par ces auteurs.

Partie expérimentale

Dichlorhydrine-1.3

La dichlorhydrine commerciale est fractionnée à pression ordinaire de deux en deux degrés. La fraction 174°-176° redistillée dans le vide donne la dichlorhydrine-1.3 pure. Eb_{14,5} : 71°-72°.

Ester benzoïque : obtenu par action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine. Eb₂₈ : 176°-178°. D° : 1,2959. Déjà décrit par Guth [135] : Eb : 296° et par Fristch [136] : Eb₁₅₀ : 230°-235°.

Ester p-nitrobenzoïque : en remplaçant dans l'opération précédente le chlorure de benzoyle par celui de p-nitrobenzoyle nous avons obtenu un p-nitrobenzoate cristallisant en aiguilles blanches F : 59°5 (1).

Les Farbenwerke Meister Lucius (DRP.194.748) [138] ont trouvé F : 62°. Conant et Quayle [139], F : 58°-59°, et Fairbourne et Foster [140], F : 59°-60°.

Ether diphenylique : par action du phénate de soude, la dichlorhydrine-1.3 se transforme en diphénoxy-1.3 propanol-2. F : 79°. Rossing [166] indique 80°-81° et Lindemann [167] 82°.

Epichlorhydrine.

Par la méthode de MM. Fourneau et Ribas (*loc. cit.*), nous avons préparé, à partir d'une molécule gramme de dichlorhydrine-1.3, 85,5 grs d'épichlorhydrine pure Eb : 114°5-115°5, avec 92,5 % du rendement théorique. La solution de soude utilisée a été préparée en dissolvant au bain-marie 240 grammes de soude à l'alcool en cylindres dans 260 grammes d'eau distillée. Au moment du mélange avec la dichlorhydrine, il est nécessaire d'éviter tout échauffement.

(1) Tous les points de fusion indiqués dans ce travail ont été déterminés au bain de mercure. (Fusion instantanée).

Pour cette raison, nous avons constaté un léger abaissement du rendement pour des opérations portant sur des quantités de l'ordre de cinq molécules.

Monochlorhydrine-1 pure.

L'hydratation de l'épichlorhydrine par l'acide sulfurique à 10 %, en suivant la technique de M. Fourneau [79], nous a donné 97 grammes de produit brut 117°-148° sous 15 $\frac{m}{m}$ d'où nous avons pu extraire 80 % de monochlorhydrine pure. $E_b^{17} = 118^{\circ}5-119^{\circ}5$.

D'après M. Fourneau, la monochlorhydrine ainsi préparée distillerait entre 147° et 150° sous 15 $\frac{m}{m}$. Le point d'ébullition que nous avons trouvé ne variant pas après plusieurs rectifications, nous pensons qu'il y a une erreur de transcription dans le mémoire de M. Fourneau. D'ailleurs, Conant et Quayle [78] indiquent : $E_b_{14} : 114^{\circ}-120^{\circ}$.

Ether monophénylique de la glycérine : En traitant 5 grs 52 de monochlorhydrine pure par un mélange de sodium (1 gr 75) de phénol anhydre (7 grs 15) et d'alcool absolu (20 cc.) nous avons obtenu un composé blanc fusible à 69°, soluble dans l'eau et dans l'éther. Ce corps a déjà été souvent décrit [160 à 165].

En répétant la même expérience avec la monochlorhydrine $E_b_{19} : 121^{\circ}-123^{\circ}$, retirée par distillation de la monochlorhydrine commerciale, nous n'avons abouti qu'à une masse huileuse se solidifiant lentement. Après cristallisation, le produit fond à 54°. Cette monochlorhydrine, bouillant cependant dans un intervalle de 2°, est donc tout-à-fait impure.

Ester dibenzoïque de la monochlorhydrine-1. — En traitant la monochlorhydrine-1 pure par trois molécules de chlorure de benzoyle, nous avons obtenu entre 250° et 260° sous 23 $\frac{m}{m}$, un produit visqueux $IS = 514$ (théorie pour une dibenzochlorhydrine : 527,4). Au bout de deux ans, le produit s'est pris en masse et nous en avons séparé par essorage des cristaux blancs très solubles dans la plupart des solvants, mais peu solubles dans l'alcool faible, $F : 43^{\circ}$.

2° PRÉPARATION DES β CHLORHYDRINES

(monochlorhydrine 2, dichlorhydrine 1.2.)

L'obtention à l'état pur des chlorhydrines, dans lesquelles la fonction dérivé halogéné remplace la fonction alcool secondaire de la glycérine, présente de grandes difficultés :

Pour la *monochlorhydrine-2*, la bibliographie ne révèle qu'une seule méthode de préparation : le procédé de L. Henry [80] qui consiste à fixer sur l'alcool allylique les éléments de l'acide hypochloreux. Or récemment Fairbourn et Forster [83] ont montré que cette préparation était loin de conduire à la *monochlorhydrine-2* pure. L'estérification du produit de la réaction par le chlorure de *p.* nitrobenzoyl, suivie d'une cristallisation fractionnée, révèle des proportions très notables d'isomère α . L. Smith [82] dans une communication de 1921, rapporte l'insuccès de deux tentatives de préparation de la *monochlorhydrine 2*. L'action de l'acétate d'argent sur le dibromo-1.3-chloro-2-propane suivie d'une alcoololyse, d'une part, la diazotation de la chloro-2-propylamine-1, d'autre part, lui ont fourni jusqu'à 90 % de *monochlorhydrine-1*.

Devant ces résultats, nous avons renoncé à préparer la *monoformine-2* par l'intermédiaire de la *monochlorhydrine-2*. Nous avons pensé l'obtenir par action de l'acide formique sur la *dichlorhydrine-1.3* et chauffage en tube scellé de la *formodichlorhydrine* ainsi produite avec de l'oxyde d'argent humide, mais la *dichlorhydrine-1.3* s'est montrée tout-à-fait rebelle à l'estérification par l'acide formique à haut pourcentage. Le même fait s'est, du reste, produit pour la *monochlorhydrine-1*. N'ayant qu'une confiance très limitée dans la possibilité d'obtenir, par la suite, les *formines* cherchées, à cause de l'introduction avec l'oxyde d'argent d'une certaine quantité d'eau risquant de saponifier les *formines* que nous savions très sensibles à l'action de l'humidité, nous n'avons pas poursuivi ces essais, et nous nous sommes surtout attachés à l'identification du produit intermédiaire principal, la *diformine d'estérification*.

Les différents modes de préparation de la *dichlorhydrine-1.2* ont fait l'objet d'une étude critique approfondie de L. Smith [109], dont voici, rapidement résumées, les conclusions :

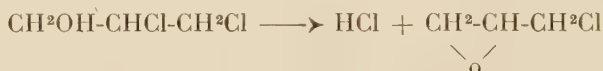
1° L'action de l'acide chlorhydrique sur la glycérine conduit à un mélange des deux *dichlorhydrines* qui ne renferme que 10 % de *dichlorhydrine-1.2*.

2° La fixation de l'acide hypochloreux sur le chlorure d'allyle, d'après Henry [105] et Gegerfelt [103], donne, pour deux parties de *dichlorhydrine* asymétrique, une partie de *dichlorhydrine* symétrique.

3° Enfin la chloration de l'alcool allylique à basse température, selon la méthode de Tollens [100], successivement reprise par Hübner et Müller [101], puis par Tornoë [102],

donne lieu à la formation accessoire d'épichlorhydrine et de monochlorhydrine. Dans les meilleures conditions, cette opération ne fournit que 30 à 32 % de la quantité théorique de dichlorhydrine. Quelque temps auparavant, King et Pyman [108] avaient publié un travail dans lequel ils prétendaient avoir obtenu, à partir de 50 grammes d'alcool allylique, 45 grammes de dichloro-2.3-propanol-1, avec un rendement de 40 % de la théorie.

Après avoir, en vain, essayé de répéter cette expérience, qui, comme nous venons de le voir, était seule susceptible de nous fournir la dichlorhydrine-1.2 pure en quantités suffisantes, nous avons étudié la chloration de l'acétate d'allyle. Pensant devoir attribuer la formation d'épichlorhydrine signalée par Smith à une élimination d'acide chlorhydrique dans la molécule de la dichlorhydrine asymétrique, suivant la réaction :



nous espérons empêcher cette réaction secondaire par le blocage de la fonction alcool.

Partie expérimentale

1° Chloration de l'alcool allylique.

En employant le mode opératoire décrit par King et Pyman (*loc. cit.*) nous avons toujours trouvé des chiffres très inférieurs à ceux de ces auteurs. Nous fîmes varier, par la suite, la nature du solvant, la concentration de l'alcool, le débit du gaz et la durée de contact, sans pouvoir dépasser le chiffre de 31 % indiqué par Smith. Mais, contrairement à l'opinion de ce dernier, nous considérons comme indispensable d'employer de l'alcool allylique bien exempt d'eau. Il faut aussi opérer à température aussi basse que possible et sous agitation continue. Avec le mélange glace et sel, les meilleures conditions nous semblent réalisées lorsque la chloration de 29 grammes d'alcool allylique se fait en deux heures, ce qui permet de maintenir la température à -5°.

La redistillation sous pression réduite est, de beaucoup, préférable à la rectification à la pression ordinaire entre 180° et 186°, proposée par King et Pyman. On peut en juger facilement en estérifiant le liquide distillé par le chlorure de benzoyle. Il faut de nombreuses recristallisations pour obtenir,

avec la portion 184°-186°, le p. nitrobenzoate fusible à 38°-39°, comme il sera décrit plus loin.

2° Chloration de l'acétate d'allyle.

Nous avons obtenu l'acétate d'allyle par action de l'anhydride acétique sur l'alcool allylique en présence de 2 % d'acétate de sodium sec. Une molécule gramme d'alcool allylique rectifié 95°-97° a donné 85 grammes d'acétate d'allyle distillant à 103°-104° sous pression normale.

L'acétate d'allyle, dissous dans six fois son poids de tétrachlorure de carbone sec a été chloré à 5° et sous agitation mécanique de la même façon que l'alcool correspondant. 50 grammes d'ester sont saturés de chlore en deux heures. L'augmentation de poids est de 29 grammes. Sans perdre de temps, on chasse la plus grande partie du tétrachlorure de carbone au bain-marie à pression ordinaire et le reste dans le vide. Le distillat sous 21 $\frac{m}{m}$ est séparé en deux fractions :

a) 80°-113°	32 grammes.
b) 113°-135°	10 grammes.
résidu > 135°	15 grammes

Acéto-3-dichlorhydrine-1.2. — La rectification méthodique de la fraction *a* donne 22 grs 5 d'un produit passant à 89°-91° sous 16 $\frac{m}{m}$ 5.

Indice de saponification :

Prise d'essai : 0,6919. Potasse normale utilisée : 11cc9

IS (en mgrs de KOH) : 964,7.

Théorie pour une acétodichlorhydrine : 982,4.

C'est donc de l'acétate de dichloro-2.3-propanol pas tout à fait pur.

Densité : $D_{40}^{16,5}$: 1,292.

Indice de réfraction : $n_D^{22} = 1,4560$.

Réfraction moléculaire : Trouvée : 36,155

Calculée d'après Roth et Eisenlohr — 36,678

Ce produit semble se décomposer spontanément, et si on le soumet au bout de quelques mois à une nouvelle distillation, il fournit d'importantes fractions de têtes. Ce fait a déjà été mentionné par Wegscheider [130] qui a préparé ce

composé par action de PCl^5 sur la diacétine et lui assigne le point d'ébullition de $81^\circ\text{--}83^\circ$ sous $13 \frac{\text{m}}{\text{m}}$. R de la Aceña [131] a obtenu le même corps par acétylation de la dichlorhydrine asymétrique. Le produit final bouillait à $115^\circ\text{--}120^\circ$ sous $40 \frac{\text{m}}{\text{m}}$. Enfin, plus récemment G. R. Bancroft [132] qui a étudié l'hydrolyse de l'acéto-1-dichloro-2.3-propanol en donne le point d'ébullition de $197^\circ\text{--}198^\circ$ à la pression ordinaire.

Identification des autres produits de la réaction. — Des fractions de têtes nous avons isolé une certaine quantité de produit distillant entre 155° et 160° à pression ordinaire et que nous pensons être de l'acétate de l'alcool chlorallylique:



Les faibles quantités de produit dont nous disposions ne nous ont pas permis de caractériser nettement ce corps.

Quant à la fraction *c* elle distille en majeure partie à $128^\circ\text{--}132^\circ$ sous $21 \frac{\text{m}}{\text{m}}$, mais il a été impossible d'en extraire un corps défini. Il s'agit sans doute d'acétate de monochlorhydrine-1 souillé de monochlorhydrine-1, de glycérine et d'acétate de dichlorhydrine. Soumis à l'hydrolyse dans les conditions qui seront indiquées plus loin pour l'acétate de dichloro-2.3 propanol, ce produit donne un corps passant à $123^\circ\text{--}124^\circ$ sous $17 \frac{\text{m}}{\text{m}}$, qui paraît être de la monochlorhydrine-1.

Indice de saponification : I : 498,6 — II : 499,2.

Théorie pour une monochlorhydrine : 511,4.

D'ailleurs ce corps donne avec le phénate de soude l'éther phénylique de la glycérine $F = 69^\circ$.

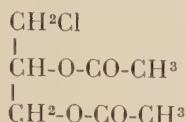
Il est vraisemblable qu'il s'est formé les acétates de monochlorallyle et de monochlorhydrine, car, par chloration de l'acétate d'allyle en milieu acétique, et non plus en solution dans le tétrachlorure de carbone, nous avons pu isoler, à la place des portions de tête et de queue précédentes, des quantités considérables d'un corps distillant entre 123° et 124° sous $20 \frac{\text{m}}{\text{m}}$. L'analyse nous a permis d'identifier un diacétate de monochloropropanediol.

Indice de saponification : A : 848,5 — B : 851,7

Dosage de chlore : Substance : 0,3688 $\text{ClAg} = 0,2778$
 $\text{Cl } \% = 18,63$

Théorie pour	Indice de saponification	Chlore %
—	—	—
Monoacétate de dichloropropanol	982,4	41,52
Monoacétate de monochloropropanediol	734,4	23,28
Diacétate de monochloropropanediol	863,4	18,25

Nous pouvons fixer au corps ainsi isolé la structure suivante :



car :

1° Par action du chlorure de thionyle sur la diacétine-2,3, nous avons obtenu le même corps : $\text{Eb}_{13} = 116^\circ\text{-}118^\circ$;

2° Wegscheider [114] a obtenu un diacétate $\text{Eb}_{12} = 116^\circ$ par acétylation de la monochlorhydrine-1 pure.

3° Alcoololyse de l'acéto-3-dichlorhydrine-1.2.

L'ébullition pendant quatre heures d'un mélange à parties égales d'acétodichlorhydrine et d'alcool méthylique, additionné de 2 % d'acide chlorhydrique, conduit à la dichlorhydrine-1.2 avec des rendements quantitatifs. Après élimination de l'alcool méthylique, le résidu distille en presque totalité à $80^\circ\text{-}82^\circ$ sous 19 mm.

Lorsqu'on veut préparer la dichlorhydrine 1,2 à partir de l'acétate d'allyle, il n'est pas nécessaire d'isoler intermédiairement l'acéto-dichlorhydrine. Après la chloration, on recueille seulement, à la distillation, tout ce qui passe avant 113° sous 20 mm. L'alcoololyse de ce produit ainsi débarrassé de l'acétate de monochlorhydrine fournit alors la dichlorhydrine-1.2 avec 33 % du rendement théorique calculé à partir de l'acétate d'allyle.

Dichlorhydrine-1.2 pure. — La rectification du produit de l'alcoololyse donne la dichlorhydrine-1.2 pure $\text{Eb}_{18} : 79^\circ\text{-}80^\circ\text{5}$. C'est un liquide incolore et sans odeur appréciable. Il distille à pression ordinaire, avec une légère décomposition, à $179^\circ\text{-}181^\circ$.

$\text{D}_0^\circ : 1,3783$, $\text{D}_0^{18} : 1,3455$, $n_D^{18} : 1,4875$

Réfraction moléculaire : trouvée 27,59

Réfraction calculée d'après Lorentz et Brühl 27,32

Réfraction calculée d'après Roth et Eisenlohr 27,31

Ester benzoïque. — $\text{C}^6\text{H}^5\text{-COO-CH}^2\text{-CHCl-CH}^2\text{Cl}$

Par action directe du chlorure de benzoyle sur la dichlorhydrine. Liquide incolore et très réfringent $\text{Eb}_{24} : 180^\circ\text{-}$

183°. N'a pas cristallisé après séjours prolongés et réitérés dans le chlorure de méthyle bouillant. D_4^{20} : 1,2902.

Indice de saponification : trouvé 713,4

Indice de saponification calculé pour $C^{10}H^{10}O^2Cl^2$: 721,0

Esler p-nitrobenzoïque $NO_2^{(1)}-C^6H^4-CO^{(4)}-O-CH^2-CHCl-CH^2Cl$.

Nous avons mélangé, à 0°, 5 grammes de chlorure de p-nitrobenzoyle, 3 grs 2 de dichlorhydrine-2.3 pure, 3 grs 5 de quinoléine (ou 2 grs de pyridine) et 20 cc. de benzène sec et l'avons abandonné pendant deux jours à la température ordinaire, puis lavé et nous en avons tiré 6 grammes de produit brut solide. Celui-ci, recristallisé dans l'alcool à 96° ou dans l'alcool méthylique absolu fournit 2 grs 8 d'un composé blanc, F : 37°-38° ; assez soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, très soluble dans les autres solvants usuels.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldahl avec réduction par la limaille de zinc, selon H. Levaltier (1)).

Prise d'essai : 0,2925. Acide sulfurique décimormal : 10 cc. 5

Azote % : trouvé : 5,02

calculé pour $C^{10}H^9O^4NCl^2$: 5,03

Ce corps a déjà été obtenu par J. B. Conaut et O. R. Quayle. F : 35°5-37° [139].

Action du phénate de sodium sur la dichlorhydrine-1.2. — Le phénate de sodium, agissant sur la dichlorhydrine asymétrique, ne conduit pas à l'éther diphenylique correspondant, le diphénoxy-2.3-propanol-1, mais à son isomère :



Nous avons ajouté à 3 grs 25 de dichlorhydrine-1.2 un mélange récemment préparé de 20 cc. d'alcool absolu, de 1 gr 75 de sodium et de 7 grs 15 de phénol, et chauffé à très douce ébullition pendant deux heures, à reflux. Par extraction à l'éther et lavages appropriés, nous avons obtenu 6 grammes de produit solide. Recristallisé dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole, ce dernier a donné de fins cristaux blancs, fusibles à 79°. Ce point de fusion n'est pas abaissé, lors de

(1) H. LEVALTIER, Thèse Doctorat en Pharmacie. Paris 1924 pp. 99 et 123.

l'épreuve du mélange avec le produit obtenu dans les mêmes conditions, à partir de la dichlorhydrine 1.3. Il s'agit donc de l'éther diphénylique-1.3 de la glycérine.

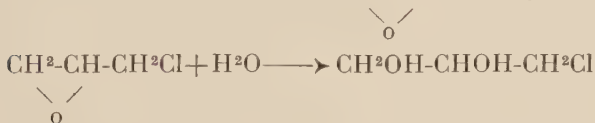
La basicité du phénate de soude permet d'expliquer aisément la formation de ce composé : il y a eu, sous l'influence du phénate de sodium, enlèvement d'une molécule de ClH dans la dichlorhydrine-1.2 et production d'épichlorhydrine. Le pont oxydique de celle-ci s'est ensuite rompu de façon à engendrer un éther symétrique.

Conclusions à l'étude de la chloration de l'acétate d'allyle.

Contrairement à notre attente, la chloration de l'acétate d'allyle ne nous a pas fourni de résultats sensiblement meilleurs que celle de l'alcool allylique.

Néanmoins, ce procédé détourné d'obtention de la dichlorhydrine-1.2 a l'avantage de fournir un produit plus pur et, en tout cas, exempt de l'ester isomère.

Il résulte encore de cette étude que, si, dans la chloration de l'alcool allylique, les choses se passent comme dans celle de son acétate, la réaction secondaire nuisible qui abaisse les rendements en dichlorhydrine aux environs de 30 %, n'est pas, comme paraît le penser Smith, celle qui donne directement lieu à la production d'épichlorhydrine :



Puisque le dégagement de ClH se manifeste encore lorsque la fonction alcool est bloquée, il faudrait plutôt envisager soit la production d'alcool chlorallylique :

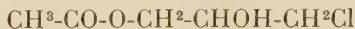


soit l'effet de la présence possible de traces d'eau sur le chlore entraînant la formation d'acide chlorhydrique et d'acide hypochloreux :



Essai de préparation détournée de la dichlorhydrine-1.2. — Signalons que nous avons étudié la fixation de l'acide acétique sur l'épichlorhydrine, en présence de perchlo-

rure de fer anhydre, dans l'espoir d'obtenir l'acéto-3-monochlorhydrine-1.



comme l'indique une communication de Knœvénagel [120]. Cet auteur décrit un mode opératoire suivant lequel il prétend avoir obtenu dans le mélange final 90 % d'acéto-3-monochlorhydrine-1, Eb_{14} : 120°-121°.

Nous avons opéré à froid, selon Knœvénagel et obtenu un rendement de 25 % de la théorie en un corps acétylé passant à 118°-120° sous 17 mm. Le même composé a été préparé avec un rendement de 92 %, après un contact de quinze jours à 30°-40° ou en maintenant les composants pendant deux jours à 80°. Mais l'acéto-monochlorhydrine ainsi produite a donné, par action du chlorure de thionyle, de l'acéto-2-dichlorhydrine-1.3, en totalité. Cette dernière bout à 84°-86° sous 16 mm et se transforme intégralement en dichlorhydrine-1.3 par alcoololyse.

En présence de perchlorure de fer, la fixation du radical acétyle se fait presque exclusivement en position 2. Cette opération ne saurait donc être utilisée pour la préparation ultérieure de diesters halogénés asymétriques.

3° PRÉPARATION DE LA DIBROMHYDRINE-1.2

Les tentatives exposées précédemment ne nous ayant pas fourni de quantités suffisantes de dichlorhydrine 1.2, nous avons dû nous adresser, pour la préparation de la diformine asymétrique, à la dibromhydrine-1.2, dont nous avions voulu, tout d'abord, éviter l'emploi.

Si, à première vue, il semble qu'on ait intérêt à utiliser les dérivés bromés, de préférence aux dérivés chlorés, à cause de l'affinité plus grande de ceux-là pour les sels de sodium, nous nous sommes heurtés, dans la pratique, aux inconvénients suivants :

1° A 150°, température qu'il nous était nécessaire d'atteindre dans la préparation des formines, la dibromhydrine 1.2 semble se décomposer plus facilement que la dichlorhydrine correspondante. A température ordinaire, déjà, on constate qu'au bout de quelques semaines, la dibromhydrine a libéré une quantité assez sensible d'acide bromhydrique. La rectification d'un échantillon conservé pendant six mois à l'obscurité en flacon bouché émeri a fourni environ 10 %

de produits de têtes bouillant à 62°-64° sous 24 mm, que nous pensons être constitués par de l'épibromhydrine ou de l'alcool bromallylique.

2° Si la préparation de la dibromhydrine a été décrite par de nombreux auteurs, son point d'ébullition ne paraît pas parfaitement fixé. C'est ainsi que pour ne citer que les plus récents travaux, nous trouvons les chiffres suivants :

E. P. Kohler — Eb₁₈ : 115°-120° [150]

M. O. Forster et J. C. Withers - Eb₅ : 96°5 - Eb₁₀ : 100° [151]

J. Read et H. Hurst — Eb₂₀ : 111°-114° [156]

H. S. Gilchrist et C. B. Purves — Eb₁₅ : 110°-112° [157]

Ces différences peuvent tenir à la plus ou moins grande teneur du composé en produits de têtes signalées plus haut. Cependant Bigot [149] prétend que la fixation du brome sur l'alcool allylique engendre simultanément CH²Br-CHBr-CH²OH, Eb : 212° et CH²Br-CHOH-CH²Br, Eb : 218°-220° ; mais cet auteur ne cite pas d'expérience à l'appui de cette opinion qui ne nous semble pas fondée. En effet, L. J. Goldsworthy et W. H. Perkin [152] ont pu oxyder le produit de la bromation de l'alcool allylique, avec un rendement de 75 % de la théorie en acide dibromopropionique. Or on sait que le rendement d'une oxydation par l'acide nitrique n'est jamais quantitatif.

3° Le point d'ébullition de la dibromhydrine et ceux des formobromhydrines susceptibles de se former au cours de l'action du formiate de sodium, sont plus rapprochés de celui de la diformine-1.2 que ceux des dérivés chlorés correspondants. Ce fait rend l'isolement de la diformine, préparée à partir de la dibromhydrine, plus difficile et plus long, ce qui entraîne une perte notable de ce produit, excessivement fragile à la distillation.

Malgré ces inconvénients, nous avons du employer la dibromhydrine et nous l'avons préparée par le procédé indiqué par E. P. Kohler [150]. Nous avons constaté que, lorsqu'on refroidit le mélange réactionnel par la glace et le sel, il n'est pas possible d'effectuer l'opération en deux heures. Pour maintenir constamment la température aux environs de -6°, il nous a fallu augmenter considérablement la durée d'adduction du brome.

Dans un ballon à trois tubulures refroidi par la glace et le sel, on brasse énergiquement, à l'aide d'un agitateur

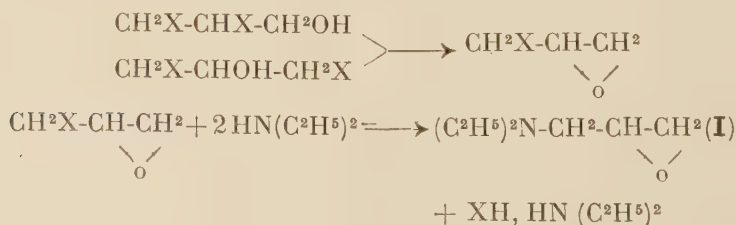
mécanique un mélange de 116 grammes d'alcool allylique Eb : 96°-98°, fraîchement distillé et de 500 cc. de sulfure de carbone anhydre. A l'aide d'une ampoule à pointeau, on y verse une dilution de 102 cc. de brome dans volume égal de sulfure de carbone. On règle le débit du brome de façon à ne jamais dépasser la température de -5°. La durée de l'adduction du brome est de 3 h. 45. On soumet encore le mélange à l'agitation pendant un quart d'heure, puis on chasse le sulfure de carbone au bain-marie. Immédiatement après, on distille le résidu dans le vide, en recueillant tout ce qui passe avant 113° sous 22 mm, puis des rectifications successives donnent les fractions : 113°-116° sous 24 mm, 106°-108° sous 14 mm et finalement 103°-104° sous 12 mm. On recueille à cette température 350 grammes de produit, soit un rendement de 85 %.

Dosage de brome : prise d'essai : 0,2016. Poids bromure d'argent 0,3520

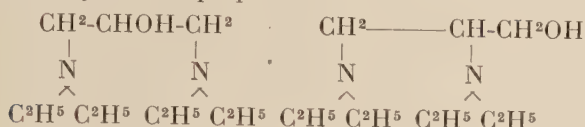
Br % :	trouvé : 74,3
	calculé : 73,29

4° ACTION DE LA DIÉTHYLAMINE SUR LES DIESTERS HALOGÉNÉS DE LA GLYCÉRINE

Etant en possession des deux dichlorhydrines, préparées à l'état pur, et de la dibromhydrine-1.2 de la glycérine, nous avons tenté de les caractériser par transformation en tétralcoldiaminopropanols. MM. Fourneau et Tiffeneau admettent qu'une amine secondaire telle que la diéthylamine, agissant sur les monobromhydrines des glycols, crée d'abord, par enlèvement d'une molécule d'hydracide, une fonction oxyde d'éthylène. La coupure de cette fonction déterminerait ensuite la position des groupements dialcoylamino. En étendant cette notion au cas des deux dichlorhydrines et de la dibromhydrine 2.3, nous devons aboutir toujours au même composé à fonction oxyde d'éthylène (I) :



celui-ci étant susceptible de donner par la suite l'un des deux tétréthylldiaminopropanols :



ou même le mélange des deux.

Antérieurement à cette interprétation, nous avons relevé un mémoire de Berend de 1884, [179] dans lequel cet auteur prétend avoir isolé, à l'état de sel de platine, le tétréthylldiamino-1.3-propanol-2, préparé à partir de la dichlorhydrine symétrique, et, à l'état de sel d'or, le tétréthylldiamino-2.3-propanol-1, obtenu à l'aide de la dichlorhydrine asymétrique.

Si ce fait, se vérifiait, nous avions un moyen simple de caractériser les dihalohydrines de la glycérine; mais l'action de la diéthylamine sur ces diesters n'a conduit, dans tous les cas, qu'à un mélange d'un tétréthylldiaminopropanol et de diéthylamino-1-propane-oxyde-2.3.

Nous avons isolé le premier à l'état de picrate et le second à l'état de ferro-cyanhydrate.

Partie expérimentale

La diéthylamine pure (Eb : 56,5) a été mélangée avec les halohydrines dans la proportion de 30 grammes de base pour 13 grammes de dichlorhydrine ou 22 grammes de dibromhydrine. Nous avons opéré soit au bain-marie, soit en tube scellé à 120°-125°.

Dans le premier cas, le mélange a été chauffé pendant sept heures au réfrigérant à reflux, tout en étant brassé à l'aide d'un agitateur mécanique. Sans cette précaution, il se forme de longues aiguilles de chlorhydrate ou de bromhydrate de diéthylamine empêchant la propagation homogène de la chaleur.

Dans le second cas le mélange additionné de benzine sec a été chauffé en tube scellé à 120°-125° pendant sept heures. Dans les deux cas, nous avons terminé l'opération, de la façon suivante (1) :

Le chlorhydrate ou bromhydrate de diéthylamine a été

(1) Nous avons suivi la technique indiqué par M^r FOURNEAU : *Journ Ph. et Chim.* [6]. t. XX p. 485, (1904).

essoré et lavé à fond au benzène. Celui-ci, réuni au liquide d'essorage a été distillé en majeure partie pour éliminer la diéthylamine qui n'a pas réagi, puis on a lavé la solution benzénique à l'eau et on l'a traitée par l'acide chlorhydrique dilué. L'amino-alcool étant passé dans la solution acide sous forme de chlorhydrate, on a lavé cette solution à l'éther pour enlever la dihalohydrine en excès, puis on a traité par la soude diluée. La liqueur a été extraite à l'éther, la solution étherée lavée légèrement à l'eau et séchée sur carbonate de potasse. L'éther étant éliminé, on a recueilli :

1° Avec la dichlorhydrine-1.3, 8 grammes de produit donnant à la distillation 7 grs 5 d'amino-alcool passant à 115°-117° sous 15 mm.

2° Avec la dichlorhydrine-1.2, 7 grammes qui rectifiés donnent 4 grammes distillant entre 117° et 123° sous 19 mm.

3° Avec la dibromhydrine 1.2, 13 grammes ne donnant après rectification que 4 grammes d'amino-alcool passant entre 114° et 121° sous 13 mm.

La dibromhydrine-1.2 donne, quelle que soit la façon dont on opère, 19 grammes de bromhydrate de diéthylamine brut, après lavage à la benzine.

Les chlorhydrines, au contraire, ne donnent que 5 grammes de chlorhydrate de diéthylamine lorsque l'on chauffe au bain-marie et 11 grs 7 du même corps, lorsqu'on opère en tube scellé. Fait curieux, aucune augmentation de rendement en amino-alcool n'accompagne celle du poids de chlorhydrate formé.

Pour nous rendre compte de la composition approchée des amino-alcools ainsi formés, nous les avons titrés acidimétriquement, en présence d'alizarine-sulfonate de soude sensibilisé. Nous avons obtenu, pour les corps préparés à partir des trois halohydrines différentes, des chiffres intermédiaires entre ceux d'un tétréthylldiaminopropanol et ceux d'un diéthylaminopropane-oxyde. Nous donnerons à titre d'exemple ceux obtenus avec le produit correspondant à la dichlorhydrine-1.2.

	Prise d'essai	Acide Sulfurique N	Azote aminé %
I	0,5008	4.30	12
II	0,2452	2.10	12

Théorie pour un tétréthylldiaminopropanol : 13,66

Théorie pour l'amino-oxyde correspondant : 10,85

Chlorhydrate de tétréthylldiaminopropanol. — Si l'on dissout l'amino-alcool préparé comme ci-dessus dans ClH dilué et qu'on évapore au bain-marie, on n'obtient qu'une masse jaune et épaisse, dont on ne peut extraire aucun corps défini.

Si l'on dissout l'amino-alcool dans de l'alcool absolu et qu'on fasse passer un courant de gaz chlorhydrique sec, la masse s'échauffe passablement et prend une teinte jaune. Si l'on évapore à froid l'alcool dans le vide, on obtient un corps cristallisé brunâtre, excessivement déliquescent. Il fond vers 145° en se décomposant. Nous n'avons pu trouver de solvant approprié pour faire recristalliser ce produit qui doit être un mélange des chlorhydrates de tétréthylldiaminopropanol et de diéthylamino-propane-oxyde.

Picrate de tétréthylldiaminopropanol. — Si l'on dissout dans un peu d'alcool l'un quelconque des produits basiques obtenus précédemment et qu'on ajoute à cette solution de l'acide picrique, on obtient un précipité jaune abondant. Le corps purifié par recristallisation dans l'alcool, ou mieux l'acétate d'éthyle, se présente en petits cristaux jaunes fusibles à 161° .

Dosage d'azole. — Le dosage selon la méthode de Dumas donne des chiffres inconstants, par suite de la décomposition brusque du picrate dans le tube à oxyde de cuivre, à une certaine température. Par contre, en employant la méthode de M. Levaltier (*loc. cit.*), avec réduction préalable par la limaille de zinc, nous avons obtenu des résultats concordants.

	Prise d'essai	Acide sulfurique $\frac{\text{N}}{10}$	Azote %
I	0,1095	13 ^{cc} ,2	16,85
II	0,1287	15 ^{cc} ,3	16,68
Calculé pour :			N %
Picrate d'un tétréthylldiaminopropanol $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}^{15}\text{N}^8$			16,97
— diéthylaminopropanediol $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}^9\text{N}^4$			14,89
— diéthylaminopropane-oxyde $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}^8\text{N}^4$			15,64

Il s'agit donc bien du picrate d'un tétréthylldiaminopropanol. Ayant vérifié que les recristallisations ne changent pas le point de fusion de ce produit et n'ayant pas retrouvé trace, dans les eaux mères, d'un autre picrate, nous sommes

conduit à penser que la réaction de la diéthylamine sur les halohydrines produit un seul tétréthylldiaminopropanol et non le mélange des deux.

Ferrocyanhydrate de diéthylaminopropane-oxyde.

— A une solution un peu acide du chlorhydrate précédemment décrit, nous avons ajouté une solution concentrée de ferrocyanure de potassium et tiédi très légèrement le mélange. Il s'est formé instantanément un abondant précipité vert pâle que nous avons essoré, lavé à l'alcool et fait recristalliser dans l'eau contenant un peu de ClH. Au fur et à mesure des cristallisations, le corps s'est coloré en vert de plus en plus foncé, subissant probablement une dissociation partielle. Aussi nous n'avons pu l'obtenir parfaitement pur. Ce corps se décompose sans fondre.

Analyse

1° *Teneur en eau.* — A l'étuve à 100°, nous ne sommes pas arrivé à un poids constant. Nous avons alors déterminé la perte en eau par dessiccation dans le vide.

a) Ferrocyanhydrate I. (de la base préparée par la dichlorhydrine-1.3).

Prise d'essai : 0,1125. Perte en eau 0,0088. Eau % : 7,82.

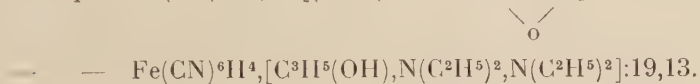
b) Ferrocyanhydrate II. (de la base préparée par la dichlorhydrine-1.2).

Prise d'essai : 0,1346. Perte en eau : 0,0106. Eau % : 7,87.

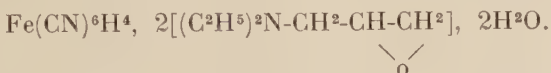
2° *Teneur en fer* (par calcination et pesée de Fe_2O_3).

	Ferrocyanhydrate I	Ferrocyanhydrate II
Prise d'essai.	0,3302	0,2301
Poids de Fe_2O_3 après calcination	0,0529	0,0375
Fe_2O_3 pour 100 grammes de produit hydraté. . . .	16,02	16,15
Fe_2O_3 pour 100 grammes de produit anhydre. . . .	17,36	17,52

Calculé pour $\text{Fe}(\text{CN})^6\text{H}^4$, $2 [(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{-NCH}^2\text{-CH-CH}^2]$: 16,87%



Les formules des deux ferrocyanhydrates sont donc à peu près identiques. En tenant compte de la difficulté que l'on éprouve à obtenir ces corps à l'état pur, on peut considérer que les chiffres trouvés répondent assez bien au schéma :



Conclusion. — L'action de la diéthylamine sur les dihalohydrines symétriques et asymétriques de la glycérine conduit à un mélange d'un tétréthyldiaminopropanol et de diéthylaminopropane-oxyde.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DES FORMINES DE LA GLYCÉRINE PAR ACTION DE FORMIATE DE SODIUM SUR LES HALOHYDRINES

On a déjà préparé de nombreux esters de la glycérine par action, sur les dérivés halogénés correspondants, des sels de sodium, de potassium ou d'argent (1) (2).

Wegscheider [114] a notamment obtenu par cette méthode les diacétines symétrique et asymétrique. Avant d'entreprendre l'exposé de l'action du formiate de sodium sur les chlorhydrines, il nous a semblé intéressant de résumer les conclusions de cet auteur, les acétines ayant bien des points communs avec les formines.

Wegscheider a montré :

1° Que l'acétate de sodium, réagissant sur la dichlorhydrine-1.3 conduit facilement à l'obtention de la diacétine symétrique.

2° Que le même procédé ne peut être appliqué à la préparation de la diacétine asymétrique, la dibromhydrine-1.2 ne réagissant pas sur l'acétate de sodium. L'acétate d'argent ne donne pas de résultats meilleurs, lorsqu'on le fait réagir sur la dibromhydrine-1.2 ou la diiodhydrine-1.2. L'oxyde d'argent humide n'arrive pas à détacher l'atome de chlore de la diacéto-2.3 monochlorhydrine-1. C'est seulement avec l'ester iodhydrique correspondant, la diacéto-2.3-monoiodhydrine que l'hydrate d'argent réagit d'une manière appréciable pour conduire à la diacétine asymétrique.

Sans vouloir anticiper, nous dirons, dès maintenant, que la préparation de la diformine-1.2 ne nous a pas réservé de difficultés de cet ordre. Le principal écueil auquel nous

(1) F. KRAFFT. *D. ch. G.* **36**, p. 4341 (1903).

(2) F. GUTH. *Zeit. fur Biolog.* **44**, p. 78 (1902).

nous soyons heurtés n'est pas l'absence de réactivité des corps mis en présence, mais la fragilité des composés obtenus.

Nous étudierons successivement la préparation de la monoformine-1 et celles des deux diformines.

MONOFORMINE-1



Nous avons préparé la monoformine-1 par action du formiate de sodium sur la monochlorhydrine-1 pure. Cette opération a déjà été ébauchée par Van Romburgh [51]. Après avoir chauffé le mélange des deux corps à 160° pendant un temps indéterminé, cet auteur a repris la masse réactionnelle par l'alcool, puis, après élimination de ce solvant les produits ainsi séparés ont été distillés à pression ordinaire. A 50°-70° a passé un liquide, puis, au-dessus de 170° il y a eu décomposition avec dégagement de CO et formation d'un autre corps distillant, par la suite, au-dessous de 100°. Le premier serait du formiate d'éthyle, le second de l'alcool éthylique.

En reprenant cette expérience, nous avons modifié le mode d'isolement et, après avoir chauffé 17 heures à 150°-160°, nous avons essayé de distiller dans le vide la monoformine. Celle-ci se présentait, après essorage du produit de la réaction, sous forme d'un liquide verdâtre très épais, ne cédant presque rien à l'éther anhydre. Au cours de la distillation, la masse s'est boursouflée et a donné un violent dégagement gazeux. Aucun produit liquide n'a distillé, au cours de ce phénomène, et il est resté dans le ballon de la glycérine pure. Dans l'impossibilité d'isoler la monoformine par distillation, nous avons voulu la débarrasser des produits accessoires de la réaction, au moyen de solvants appropriés. Mais nous n'avons pu éliminer complètement la glycérine et nous avons dû nous contenter d'un produit contenant 87 % de monoformine.

Partie expérimentale

Première expérience. — Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et dans lequel plonge un thermomètre, on mélange intimement 110 grs 5 de monochlorhydrine-1 pure (118°,5-119°,5 sous 17 mm) et 68 grammes de formiate de soude desséché à l'étuve et finement pulvérisé. On chauffe pendant dix-sept heures à 150°-160°, sans jamais dépasser

cette dernière température. La masse brunit légèrement, mais on ne remarque aucun dégagement gazeux et à la fin de l'opération on ne perçoit pas l'odeur de l'alcool allylique. On sépare par essorage 103 grammes d'un liquide jaune verdâtre très épais, ne cédant que très peu de produit à l'éther anhydre. On profite de cette insolubilité de la monoformine dans l'éther (qu'on a pu vérifier plus tard sur le produit pur) pour la débarrasser autant que possible de la monochlorhydrine n'ayant pas réagi par de nombreux épuisements à l'éther. On suit les phases de cette élimination en recherchant à chaque fois le chlore dans le résidu, par la méthode à la chaux. Après cinq ou six épuisements, la quantité de chlore paraît rester stationnaire. Aussi, après avoir éliminé l'éther au bain-marie dans le vide, on essaie d'isoler la monoformine par distillation. Mais vers 160°-170° sous 10 mm. la masse se boursoufle brusquement, donne un abondant dégagement de gaz, sans qu'aucune trace de produit ne se condense dans le réfrigérant, ni dans le récipient collecteur refroidi à 0°. Il semble que la monoformine se décompose entièrement par chauffage, même dans le vide.

Ayant prélevé une partie du mélange ainsi soumis à la distillation, nous l'avons chauffé à pression ordinaire et constaté vers 200° le dégagement d'un gaz combustible. L'indice de saponification du résidu était nul. Ce dernier est donc constitué uniquement par de la glycérine, qu'on peut, du reste, caractériser par les réactions colorées habituelles. Sur une autre partie du mélange, nous avons déterminé l'indice de saponification et dosé le chlore.

Indice de saponification. — I : 380, II : 381,5. Calculé pour une monoformine 466.

Dosage de chlore :

Prise d'essai : 1,0243 ; poids de Cl Ag. trouvé : 0,1195.

Poids de monochlorhydrine correspondant : 0,0920.

De ces résultats, on peut déduire approximativement la composition du mélange analysé, pour 1 gramme :

Poids de monochlorhydrine : 0,090

Poids de monoformine : 0,719

Poids de glycérine : 0,191

1,000

Deuxième expérience. — Dans cette expérience, nous

avons amélioré la séparation de la monoformine au moyen des solvants, en utilisant successivement l'acétone et l'éther.

Dans un ballon en Pyrex à fond plat et large ouverture de 250 cc. muni d'un agitateur coudé on introduit 110 grs 5 de monochlorhydrine pure et l'on porte à 158° au bain d'huile. A ce moment on verse par très petites portions et sans cesser d'agiter : 75 grammes de formiate de soude desséché et tamisé. On continue ensuite à chauffer pendant quatorze heures entre 150° et 160°. Au bout de ce temps on sépare par essorage le produit liquide du solide qu'on lave à fond à l'acétone anhydre. On obtient 67 grammes de produit solide qu'on titre par la méthode de Charpentier-Volhard.

Dosage :

Prise d'essai : 0 gr 1 de produit solide sec.

Azotate d'argent décinormal employé : 15 cc. 5.

Chlorure de sodium dans 1 gramme de produit : 0,907.

Chlorure de sodium total : 56 grs 2.

En tenant compte du fait qu'on a mis en œuvre un léger excès de formiate de sodium, on voit que la réaction a été presque intégrale.

Au liquide séparé, à peine jaunâtre, on ajoute l'acétone de lavage du produit solide qu'on dilue avec une grande quantité d'acétone anhydre pour insolubiliser la glycérine ayant pris naissance par décomposition partielle de la monoformine. Le liquide se trouble et après repos il décante 10 à 15 grammes de produit visqueux, en majeure partie constitué par de la glycérine. On filtre, sèche sur sulfate de soude et élimine l'acétone, au bain-marie à pression ordinaire, puis dans le vide. Le résidu est épuisé plusieurs fois à l'éther anhydre pour enlever la monochlorhydrine n'ayant pas réagi, puis laissé pendant plusieurs semaines dans un excicateur à vide. On recueille finalement 86 grammes de produit absolument exempt de chlore.

Indice de saponification :

Prise d'essai : 1 gr. 1146. Acide sulfurique N utilisé : 8 cc. 07.

Indice de saponification en mmgs KOH : trouvé : 405,8.

Théorie pour une monoformine : 466,6.

En tenant compte de l'absence de produit chloré, les impuretés ne peuvent être constituées que par de la glycérine ou des produits plus condensés, mais d'indice de saponification nul. Il en résulte que le produit contient 87 % de monoformine-1 pure.

Essai de distillation dans le vide. — 18 grammes de produit sont chauffés dans un ballon à boules sous 13-14 mm. Vers 150°, la pression monte brusquement à 25 puis 35 mm., en même temps que la masse mousse fortement et semble se décomposer. Il passe alors, à 170°-172° quelques gouttes de liquide, puis il ne distille plus rien jusqu'à la fin de la décomposition. Le distillat, très visqueux, n'est pas acide au tournesol mais le devient dès qu'on l'additionne d'un peu d'eau distillée.

Indice saponification :

Substance : 0,8931. Acide sulfurique N utilisé : 8^{cc}36.

Indice de saponification : 524.

Ce liquide semble être constitué par de la monoformine contenant peut-être un peu de diformine, provenant de la réestérification de la glycérine par un peu d'acide formique saponifié.

Un autre essai de distillation, sous 4-5 mm. de mercure n'a pas été plus satisfaisant.

DIFORMINE-1.3

L'action de la dichlorhydrine-1.3 sur le formiate de soude, étudiée par Van Romburgh dans le mémoire précédemment cité [51], est suivant ce chimiste, nulle à 100° après cent heures de contact. Après sept heures de chauffe à 180°, la solution, épuisée à l'éther ne lui a fourni ni alcool allylique, ni formiate d'allyle. Mais il se dégagait à côté de CO₂, au cours de l'opération, un gaz brûlant avec une flamme verte, « du chlorure d'allyle », dit l'auteur.

Nous avons pu extraire parfaitement du produit de la réaction la diformine-1.3 pure. Elle se laisse distiller dans le vide, bien qu'avec décomposition partielle. Mais les rendements de l'opération sont tout à fait médiocres, sans doute par suite de la formation de chloroformines plus volatiles.

Partie expérimentale

Le formiate de soude desséché à l'étuve, pulvérisé et finement tamisé a été mélangé avec la dichlorhydrine-1.3 pure préparée comme il a été dit au précédent chapitre, dans une conserve cylindrique en Pyrex de 1 litre, fermée par un couvercle bien ajusté à l'aide d'un joint de caoutchouc et percé de trois trous. Les proportions des constituants étant de 136 grammes de formiate de sodium pour 129 grammes de dichlorhydrine, il a été nécessaire pour maintenir en suspension cette grande quantité de solide d'employer un puissant moyen d'agitation, d'autant que les expériences préliminaires nous avaient montré que vers la fin de l'opération la masse s'épaississait très fortement. Nous avons donc choisi un agitateur en fer émaillé ayant la forme d'une fourche dont les dents venaient à chaque tour s'intercaler entre celles d'un système analogue mais porté par un plateau fixe reposant sur le fond du récipient. Cet appareil constituait, en somme, une réduction des agitateurs couramment employés dans les opérations industrielles. Les deux autres trous du couvercle laissaient passer un thermomètre plongeant dans la masse et un tube abducteur allant déboucher dans une cuve à eau. Cette disposition nous a permis de constater qu'il ne se dégagait aucun gaz au cours de l'opération.

L'appareil étant plongé dans un bain d'huile on a chauffé progressivement à 150°-160°, sans dépasser ces limites, l'expérience de Van Romburgh prouvant qu'à 180° la diformine commençait à se décomposer.

Au début la masse s'est boursouflée, puis elle a bruni assez fortement et s'est considérablement épaissie. On a cessé de chauffer après dix-huit à vingt heures et on a soigneusement essoré le produit de l'opération. Le résidu solide, mélange de chlorure et de formiate de sodium, a été épuisé à l'éther anhydre et ce même solvant a servi à dissoudre la partie liquide. Celle-ci s'est montrée peu soluble et à la suite d'un grand nombre d'épuisements, on en a tiré 60 grammes de produit, après élimination de l'éther. Ce résidu, soumis à la distillation sous 18-19 mm., a fourni deux importantes fractions :

- I. 21 grammes passant de 143° à 150°.
- II. 36 — — — 150° à 160°.

La distillation ne se fait pas sans une certaine décompo-

sition du produit, comme le prouve l'aspect trouble et non homogène du distillat qui présente à la surface de fines gouttelettes huileuses. La fraction I redistillée passe en majeure partie à 135° sous 12 mm., contient des quantités appréciables de chlore et semble être constituée par une chloroformine $\text{ClCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{-O-CO-H}$.

La fraction II est rectifiée comme suit :

	Poids de la fraction	Chlore	Indice de sap.
	—	—	—
a) 139°-140°/11.12 mm.	3 gr. 6	Quantités notables	813
b) 140°-144° —	7 gr. 6	traces	—
c) 144°-146° —	10 gr. 3	traces indosables	753.756
d) 146°-148° —	9 gr.	absence	696.698
e) 148°-152° —	3 gr. 3	absence	—

Les chiffres théoriques étant :

Pour une formo-monochlorhydrine : 888,8

Pour une diformine : 756,

la fraction *e* est donc constituée par de la diformine pure. Pour éliminer toute trace de produit de décomposition volatil, nous avons laissé séjourner longuement les différentes fractions ci-dessus dans le vide sulfurique avant d'en prendre l'indice de saponification.

Diformine 1.3 pure Eb₁₁₋₁₂ : 144°-146°

C'est un liquide de fluidité analogue à celle de la glycérine, incolore, très réfringent. Très hygroscopique, elle est miscible à l'eau en toutes proportions. Sa solution dans l'alcool à 96° est neutre au tournesol et au méthylorange, mais l'addition d'une petite quantité d'eau la rend immédiatement acide. L'hydrolyse du produit se poursuit rapidement jusqu'à affecter la presque totalité du produit. C'est ainsi qu'en opérant lentement, un titrage à froid avec une liqueur alcaline suffit pour déterminer la quantité d'acide formique combinée et donne les mêmes résultats qu'un indice de saponification par la méthode ordinaire.

10 cc. d'éther absolu en dissolvent seulement 0 cc. 35,

mais l'alcool et l'acétone lui sont miscibles en toutes proportions. Elle est insoluble dans la benzine.

Densité à 0° D° : 1,3218

Densité à 18°,3 D^{18,3}₀ : 1,3048

Indice de réfraction à 18°,3 : n^{18,3}_D : 1,4486

Réfraction moléculaire : trouvée : 30,403

Calculée d'après les tables de Roth et Eisenlohr : 30,12

— — — — — Lorentz-Brühl : 30,37

Essais d'amélioration de la préparation de la diformine-1,3.

— Afin d'améliorer les rendements de l'opération ci-dessus décrite, nous avons pensé à la faire en présence d'un diluant, pour obtenir un contact plus intime des produits mélangés, éviter l'épaississement de la masse précédemment signalé et maintenir constante la température au cours de l'opération. Nous avons été amené à opérer avec des solvants de points d'ébullition de plus en plus élevés. Ces liquides étant miscibles seulement à chaud avec la dichlorhydrine, il suffisait, après l'opération, de décanter, pour en récupérer la majeure partie.

Ces divers essais n'ont pas abouti à l'amélioration souhaitée, ainsi qu'en témoignent les dosages de chlorures dans le produit solide, essoré après réaction.

Solvant employé	Température d'ébullition du mélange réactionnel	Temps de chauffe	Chlorure de sodium % du produit solide final	Rendement de la réaction % du rendement théorique
Benzine rectifiée Eb : 80°-100°	88°	20 h.	traces	0
Benzine lourde rectifiée Eb : 140°-150°	148°	20 h.	6,96	7 environ
Solvant Naphta rectifié Eb : 155°-160°	148°	20 h	3,70	4 —
Solvant Naphta rectifié Eb : 165°-175°	158°	18 h.	6,59	7 —

Nous avons aussi essayé l'addition au mélange de pyridine, pensant accélérer la vitesse de réaction par la forma-

tion d'un complexe Pyridine-Dichlorhydrine, du même genre que celui qui a été décrit par Krüger pour la monochlorhydrine (1). Nous n'avons pas été plus heureux.

Lorsqu'on chauffe au bain d'huile la dichlorhydrine dissoute dans la pyridine, on constate vers 140°, un boursofflement intense de la masse, avec brunissement et dégagement d'une certaine quantité de chaleur, indiquant nettement la formation d'une combinaison. Mais nous n'avons pu retirer du mélange aucun produit cristallisé analogue à celui de Krüger. Si l'on chauffe la masse ainsi obtenue avec du formiate de sodium au-dessus de 140°, elle se résinifie. Après vingt heures de contact à 130°, nous n'avons obtenu, par épuisements répétés à l'éther et à l'acétone anhydre, qu'une très petite quantité de diformine, souillée de chlorhydrate de pyridine.

Enfin, nous avons essayé sans plus de succès l'action du formiate de pyridine sur la dichlorhydrine-1.3.

Préparé d'après Gardner (2), le formiate de pyridine Eb_{16} : 60-63° a été mélangé à la dichlorhydrine et chauffé à l'ébullition pendant treize heures. Le mélange a donné, à la distillation, une grande quantité de chlorhydrate de pyridine se solidifiant dans l'allonge de l'appareil, mais nous n'avons pas trouvé trace de diformine par épuisements séparés, à l'éther, du distillat et du résidu.

DIFORMINE-1.2

La diformine-1.2 a été préparée par action du formiate de sodium sur la dibromhydrine-1.2. La fragilité de ce dernier produit nous a obligés à prendre des précautions spéciales pour cette opération ; les produits de distillation étaient souillés de dérivés bromés difficiles à éliminer par fractionnement. La séparation par les solvants a été, à ce point de vue, beaucoup plus efficace.

Partie expérimentale

Expérience I. — L'appareil décrit pour la préparation de la diformine-1.3 nous a servi pour cet essai. Les produits

(1) M. KRÜGER. *J. für. prakt. Chem.* [2] **44**, p. 134 (1891).

(2) J. A. GARDNER. *D. ch. G.* **33**, p. 1592 (1890).

y ont été mélangés dans la proportion de 327 grammes de dibromhydrine-1.2 récemment rectifiée pour 229 grammes de formiate de soude, soit un léger excès de ce dernier sur les proportions théoriques.

Après quelques essais préliminaires, nous avons observé que les conditions les plus favorables étaient : un chauffage de sept heures environ à une température comprise entre 145° et 155°.

Au cours de la réaction, nous avons constaté un dégagement constant d'acide bromhydrique et de gaz constitués par de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone. A la fin de la réaction, la masse très épaisse et très brune répandait une forte odeur de formiate d'allyle.

On a essoré le produit solide qu'on a lavé à l'éther. Le produit liquide épuisé de nombreuses fois par l'éther anhydre a cédé un résidu qu'on a soumis à la distillation dans le vide. On a recueilli :

1° Au-dessous de 110°, de petites quantités d'acide formique, d'alcool allylique et de formiate d'allyle ;

2° De 110° à 140°, de la dibromhydrine n'ayant pas réagi ;

3° De 140° à 150° sous 12 mm. de mercure, une fraction non homogène et très réfrigente qui soumise à la redistillation a donné, sous 17 mm., deux fortes portions : 147°-151° et 151°-153°.

Après avoir vérifié que sous 4-5 mm. le produit se décomposait encore partiellement à la distillation, nous n'avons pas jugé utile de pousser plus loin l'isolement de la diformine.

Après un long séjour dans le vide, sur acide sulfurique, les fractions ainsi isolées ont donné des liquides limpides, un peu colorés et contenant encore de petites quantités de brome.

Indice de saponification

Fraction 147°-151°	736,8-737,7
— 151°-153°	708,1-709
Théorie pour une diformine	756°

La première fraction, considérée tout d'abord comme suffisamment pure pour nos essais, (elle donnait D_0° : 1,3410.

RM : 30,12), nous a fourni, au cours de l'analyse des gaz de décomposition, des résultats si inconstants que nous avons jugé utile de recommencer cette opération.

Expérience II. — Un appareil plus approprié et l'emploi d'acétone anhydre pour l'extraction nous ont permis d'obtenir la diformine-1.2 pure.

Dans l'appareil utilisé précédemment, l'acide bromhydrique dégagé au cours de la réaction attaquait rapidement les bouchons en contact avec le mélange réactionnel, qui était irrémédiablement souillé. Nous avons imaginé un autre dispositif qui nous a donné toute satisfaction : il s'agit d'un vase cylindrique d'une capacité d'un litre environ, à fond hémisphérique. Le couvercle de ce récipient est percé de deux trous. Dans l'un passe une forte baguette de verre, terminée par un cadre dont les bords épousent, aussi étroitement que possible, la forme du récipient. L'intérieur de ce cadre est rempli par une croix de Saint-André, formée de deux baguettes soudées aux bords. Grâce à cet appareil, toute la masse réactionnelle est soumise à une agitation continue et efficace, et on évite ainsi toute surchauffe.

Le second trou du couvercle laisse passage à un tube de 16 à 18 mm., par lequel on peut facilement introduire le formiate de sodium pulvérisé.

Dans l'appareil ainsi constitué, nous avons introduit 218 grammes de dibromhydrine récemment rectifiée ($E_{b_{12}}$: 103°-104°) et après avoir porté la température du bain d'huile à 135°, nous avons ajouté par petites portions et sous bonne agitation, 150 grammes de formiate de sodium finement tamisé. Nous avons maintenu ensuite la masse à 154°-160° pendant vingt heures.

Après refroidissement, le contenu du récipient, jaune, très épais et sentant fortement l'alcool allylique, a été dilué avec de l'acétone sèche. Le produit solide a été essoré et lavé à l'acétone, jusqu'à ce que celle-ci passe claire. Après séchage, nous avons séparé ainsi 203 grammes de produit solide blanc.

Dosage du bromure de sodium. — Prise d'essai : 0,1025.

NO₃Ag 0,1N : 7cc,65. Bromure de sodium dans 1 gramme : 0,768.

Bromure de sodium total, dans 203 grammes : 156 grs.

Si la réaction avait été complète, la quantité de bromure théoriquement formée eut été de 206 grammes. Le rendement est donc de près de 76 %.

Le produit liquide a été traité comme suit : Après évaporation de l'acétone, nous avons essayé de distiller une partie du résidu dans le vide, mais il s'est décomposé comme précédemment la monoformine. Nous avons épuisé alors le reste avec de l'éther anhydre, d'abord par petites quantités pour enlever les produits bromés, puis avec beaucoup de solvant et de nombreuses fois, pour dissoudre la diformine. Après élimination de l'éther, le résidu était de 35 grammes.

Une première rectification dans le vide, sans tube capillaire a donné 33 grammes de liquide Eb : 145°-160°. Le second fractionnement effectué à l'aide d'une rentrée de gaz carbonique sec, n'a donné lieu à aucune décomposition du produit et a fourni 25 grammes de substance Eb₁₈ : 148°-154°. Enfin, une troisième distillation dans les mêmes conditions a permis d'obtenir 17 grammes de diformine 1.2 pure et absolument exempte de brome, Eb₁₇ : 151°-153°.

Diformine-1.2 pure. — Eb₁₇ : 151°-153°.

C'est un liquide très légèrement coloré, possédant les mêmes caractères que la diformine-1.3.

D₀° : 1,3252 — D₀¹⁷ : 1,3214.

Indice de réfraction (au Pulfrich) : $n^{17} = 1,4503$.

Réfraction moléculaire : trouvée : RM : 30,33.

— calculée d'après Roth et Eisenlohr : 30,12.

— — d'après Lorentz et Brühl : 30,37.

Conclusions

L'étude de la préparation des formines nous a révélé les faits suivants :

1° Il ne faut pas compter faire de l'action du formiate de sodium sur les chlorhydrines une méthode avantageuse de préparation de l'alcool allylique. Quel que soit le rendement en alcool allylique de la décomposition des formines obtenues par un tel procédé, ce dernier est trop insuffisant pour pouvoir concurrencer les méthodes même imparfaites à l'acide oxalique et à l'acide formique ;

2° Au premier abord, il ne semble pas qu'il y ait identité entre la monoformine d'estérification et la monoformine-1

telle que nous l'avons préparée. La première se laisse distiller sans difficulté, la seconde ne supporte pas, même dans le vide, un chauffage à 150° ;

3° La comparaison des points d'ébullition des deux diformines à l'état pur :

Diformine 1.3 : Eb₁₁₋₁₂ 144°-146°,

Diformine 1.2 : Eb₁₇ 151°-153°,

révèle qu'ils sont, sinon identiques, du moins excessivement voisins. Il en résulte :

Que, si dans l'estérification de la glycérine par l'acide formique on n'a pu isoler qu'un seul produit répondant à la composition d'un diester, ce produit peut n'être pas constitué exclusivement par l'un des deux diesters, comme on serait tenté de le croire, de prime abord, en songeant que les deux diacétines distillent à huit ou dix degrés d'écart [114].

Que le point d'ébullition ne pouvant nous donner aucun indice sur la composition de la diformine d'estérification, seule l'étude des produits de décomposition pourra nous renseigner à ce sujet.

CHAPITRE V

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES FORMINES.

ÉTUDE DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION

GAZEUX

L'étude comparative des produits de décomposition des esters formiques sous l'influence de la chaleur a été entreprise à deux fins :

1^o Nous avons pensé que l'analyse des gaz devait nous permettre d'identifier les produits non définis que nous avons appelés « formines d'estérification » avec un des esters de constitution connue. Comme il était à prévoir, nous nous sommes trouvé en présence de mélanges dont nous ne pouvons fixer qu'approximativement la composition.

2^o Le dosage des différents produits liquides devait surtout nous désigner l'ester vers la production duquel nous devons orienter nos efforts, afin d'obtenir la préparation de l'alcool allylique la plus avantageuse.

Nous n'avons pu opérer simultanément le dosage des produits liquides et celui des produits gazeux. En effet, pour le premier, nous étions obligé de nous rapprocher autant que possible des conditions habituelles dans lesquelles s'effectue la pyrolyse du produit d'estérification de la glycérine par l'acide formique, c'est-à-dire de chauffer les esters formiques à pression ordinaire dans un appareil distillatoire, en élevant progressivement la température au fur et à mesure de la décomposition.

Or les mélanges gazeux obtenus dans ces conditions avec des esters de même degré sont de composition centésimale tout à fait analogue. Pour nous faire une idée exacte de l'influence de la température sur la formation des divers produits gazeux, il a été nécessaire d'analyser les gaz produits à des températures de décomposition bien déterminées et d'exprimer les résultats obtenus par des courbes représen-

tant la composition des mélanges gazeux en fonction de la température. Nos premières expériences, dans lesquelles nous effectuions la décomposition des formines en atmosphère de gaz carbonique nécessitaient des quantités de formine de 1 gramme environ. Ne disposant que de faibles quantités de produits, nous avons, par la suite, adopté une méthode n'exigeant que de 0 gr. 10 à 0 gr. 18 de substance. La décomposition se faisait en tubes scellés privés d'air et nous recueillions ensuite sur la cuve à mercure la totalité des gaz produits.

Partie expérimentale

Essais préliminaires

Un petit ballon à distillation de 15 cc., environ recevait une prise d'essai voisine de 1 gramme. Son tube latéral portait un réfrigérant destiné à condenser les produits liquides de décomposition qui venaient ensuite se rassembler dans le fond d'une petite fiole à essorer. Celle-ci était reliée par un joint étanche à une trompe à mercure. Au moyen d'un tube à robinet traversant le bouchon du ballon à distiller, on faisait passer dans l'appareil un courant de gaz carbonique desséché, jusqu'à ce que les gaz recueillis sur la cuve de la trompe à mercure fussent entièrement absorbables par une solution de potasse. A ce moment on fermait le robinet, on extrayait la totalité du gaz contenu dans l'appareil et on en mesurait le volume. On remplissait à nouveau l'appareil de gaz carbonique et on chauffait le ballon vers 200° à l'aide d'un bain d'huile de vaseline. La décomposition terminée, on extrayait tous les gaz contenus dans l'appareil, on notait le volume total et on effectuait l'analyse de la façon que nous exposerons plus loin. On retranchait du volume de gaz carbonique obtenu le volume de l'appareil déterminé précédemment.

Nous citerons les trois essais suivants parce qu'ils montrent l'influence de la température et d'une petite quantité de glycérine sur la composition du mélange gazeux final.

a) 1 gr. 311 de diformine-1.3 pure est porté rapidement dans l'appareil ci-dessus décrit à 260°-270° et maintenu une heure à cette température. On recueille finalement à 23° et sous 755 mm. :

181 cc. de gaz carbonique (défalcation faite du volume de l'appareil),

34 cc. d'oxyde de carbone.

b) 1,0747 de diformine-1.3 chauffé progressivement à 215°, puis porté en une heure et demie de 215° à 230°, donne à 21° et sous 753 mm. :

164 cc. de gaz carbonique,

14 cc. d'oxyde de carbone.

c) 1 gr. 016 de diformine-1.3 est additionné de 0 gr. 088 de glycérine anhydre. Le mélange traité comme dans l'essai a donne à 26° et 756 mm. :

174 cc. de gaz carbonique,

78 cc. d'oxyde de carbone.

Les résultats de ces trois essais rapportés à une molécule de diformine, les volumes des gaz étant exprimés à 0° et sous 760 mm., sont consignés dans le tableau suivant :

	Essai a	Essai b	Essai c
Gaz carbonique.	18 l. 65	20 l. 71	23 l. 05
Oxyde de carbone	3 l. 50	1 l. 8	10 l. 32
Gaz totaux	22 l. 15	22 l. 51	33 l. 37

Une élévation de température, ou la présence d'une petite quantité de glycérine augmente la proportion d'oxyde de carbone dans le gaz de décomposition.

Décomposition en tubes scellés

Des prises d'essais des différentes formines, voisines de 0 gr. 10 pour les diformines et de 0 gr. 18 pour les monoformines, étaient introduites dans des tubes de verre épais d'une capacité de 40 cc. environ, scellés à l'une de leurs extrémités et aussi égaux que possible. L'extrémité ouverte ayant été étirée de façon à ne plus laisser qu'un faible canal, facile à fermer à la lampe par la suite, on faisait le vide dans ces tubes à l'aide d'une trompe à eau, puis on finissait de sceller le tube. On avait soin de ménager des extrémités très effilées. Les tubes ainsi préparés et enfermés dans des enveloppes d'acier étaient introduits dans un bloc de fonte, du modèle ordinairement employé, préalablement chauffé à la température voulue. L'expérience avait montré que l'équilibre de température entre le four et l'intérieur du tube était

atteint en dix minutes environ. C'est donc dix minutes après l'introduction du tube dans le four que nous notions l'indication du thermomètre et c'est ce chiffre, pris comme base, qui figure sur nos résultats. On s'efforçait ensuite de maintenir autant que possible constante la température du four, sans pouvoir, du reste, éviter des écarts de cinq à dix degrés. Il ne nous semble pas qu'il faille attacher une importance considérable à ces variations, étant donné que la faible quantité de produit mise en œuvre devait se décomposer, en majeure partie, dans les premières minutes de l'opération.

Après un chauffage de deux heures, l'extrémité supérieure des tubes était brisée sous le mercure de la cuve et le gaz sous pression s'échappait et était recueilli dans une éprouvette. L'équilibre de pression étant établi, on brisait la pointe inférieure et le mercure chassait doucement la totalité du gaz restant dans le tube. On mesurait exactement le volume total et on soumettait le gaz à l'action des réactifs absorbants, suivant la technique générale mise au point par MM. Lebeau et Damiens (1) :

Absorption de CO_2 par la solution de potasse à l'alcool au demi.

Absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potassium.

Absorption des composés éthyléniques autres que l'éthylène par l'acide sulfurique à 63° Baumé.

Absorption de l'éthylène par le réactif sulfovanadique.

Absorption de l'oxyde de carbone par le réactif de MM. Lebeau et Bedel (2).

(Rappelons que la suspension d'oxyde cuivreux dans l'acide sulfurique, préconisée par M. Damiens par l'absorption du CO a été améliorée par MM. Lebeau et Bedel par l'addition au réactif de β . naphthol, qui facilite la combinaison du gaz en entraînant la solubilisation d'une partie de l'oxyde cuivreux).

La prise d'essai initiale étant d'environ 10 cc., on recueillait, après l'action du dernier réactif, quelques dixièmes de centimètres cubes de gaz résiduel combustible, qui, mélangé d'oxygène pur, était soumis à l'action de l'étincelle électrique.

(1) P. LEBEAU et P. DAMIENS. *Ann. Chim.* [9] 8, p. 221 (1917).

(2) P. LEBEAU et CH. BEDEL. *C. R.* 169, p. 108 (1924).

On mesurait la contraction, le volume de CO^2 formé et celui de l'oxygène non utilisé.

Nous avons pu constater ainsi, dans le résidu, la présence d'une certaine quantité d'hydrogène et de petites quantités d'autres gaz combustibles qui sont des carbures saturés.

Ne disposant pas d'assez de produit pour en effectuer l'analyse par liquéfaction, nous en avons exprimé la quantité trouvée en volumes de méthane. Rappelons que les équations eudiométriques qui donnent les proportions de méthane, d'oxyde de carbone et d'hydrogène dans un mélange combustible sont :

$$V_c = \frac{1}{2}x + 2y + \frac{2}{3}z$$

$$V_1 = x + y$$

$$V_o = \frac{1}{2}x + 2y + \frac{1}{2}z$$

V_c désignant la contraction endiométrique, V_1 le volume de CO^2 formé dans la combustion, V_o celui de l'oxygène employé dans cette opération et x, y, z les volumes respectifs d'oxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène. D'où l'on tire :

$$x = \frac{4}{3}V_1 + \frac{1}{3}V_c - V_o$$

$$y = V_o - \frac{1}{3}(V_1 + V_c)$$

$$z = V_c - V_o$$

Nous avons toujours trouvé pour x des chiffres extrêmement faibles, indiquant une absorption complète du CO par le réactif de Lebeau et Bedel.

Nous donnons ci-dessous l'exemple d'une analyse effectuée de la façon que nous venons d'indiquer.

164 mmgrs de monoformine d'estérification portés en tube scellé, dans le vide, en dix minutes, à 282° , puis chauffés deux heures aux environs de cette température, ont donné 34 cc. 15 de gaz mesurés à 22° et sous 755 mm. (19°).

1^o Action des réactifs absorbants

Prise d'essai	9 cc. 85
Volume après action de la potasse au demi.	5 cc. 8
— — du pyrogallate de potassium.	5 cc. 75
— — de l'acide sulfurique à 63 ^B	5 cc. 65
— — du réactif sulfo-vanadique.	5 cc. 65
— — du réactif de Lebeau et Bedel	0 cc. 53

Les premiers volumes sont mesurés avec une éprouvette de 10 cc. graduée en dixièmes. La lecture du dernier à l'aide d'une éprouvette de 2 cc. graduée en centièmes.

On obtient ainsi par simple différence :

Volume de gaz carbonique.	4 cc. 05
— d'oxygène.	0 cc. 05
— de composés éthyléniques.	0 cc. 10
— d'oxyde de carbone	5 cc. 12
Gaz résiduel à doser par eudiométrie	0 cc. 53

2^o Eudiométrie

Prise d'essai en gaz résiduel	0 cc. 42
Volume après addition d'oxygène.	1 cc. 75
— — passage de l'étincelle	1 cc. 27
— — absorption du CO ² formé	1 cc. 19
— — — de l'oxygène non utilisé.	0 cc. 12

On tire de ces résultats :

$$V_c = 1,75 - 1,27 = 0,48$$

$$V_1 = 1,27 - 1,19 = 0,08$$

$$V_o = 1,75 - 0,42 - 1,07 = 0,26$$

et d'après les équations indiquées précédemment :

$$x = 0,006, \quad y = 0,073, \quad z = 0,022$$

Les 0 cc. 12 de gaz résiduel non combustible sont constitués par de l'azote. Dans la limite des erreurs d'expérience, ce volume est avec celui de l'oxygène dosé par absorption

dans le rapport des gaz atmosphériques. Nous en attribuons donc la présence à une élimination incomplète de l'air dans le tube scellé. Rappelons que cette opération était faite avec une trompe à eau.

Finalement, en rapportant tous les résultats obtenus à une molécule de monoformine et en les exprimant en litres de gaz à 0° et sous 760 mm. de mercure, nous obtenons les chiffres suivants :

Anhydride carbonique.	9 l. 160
Oxyde de carbone	11 l. 750
Hydrogène.	0 l. 630
Carbures saturés exprimés en méthane	0 l. 210

Les traces de composés éthyléniques trouvées sont en rapport avec les tensions de vapeur de l'alcool allylique et du formiate d'allyle. Nous ne les avons donc pas fait figurer dans nos résultats.

Décomposition de la monoformine-1.

D'une quinzaine d'essais, nous ne relatons dans le tableau I que ceux que nous avons pu poursuivre jusqu'au bout et qui nous ont donné des résultats interprétables. Ces expériences ont été effectuées avec le mélange titrant 71,88 % de monoformine pure (voir chapitre précédent : préparation de la monoformine-1 ; première expérience).

A l'analyse, après absorption de l'oxyde de carbone, nous avons caractérisé dans le gaz résiduel des quantités toujours faibles de gaz combustibles, hydrogène et carbures saturés. Ces gaz n'ont pas été dosés, faute d'appareillage nécessaire au moment de ces essais.

Pour montrer que les mélanges de gaz ainsi obtenus ne peuvent être comparés à ceux que l'on observe en décomposant la monoformine à pression ordinaire, nous donnons ci-dessous les résultats trouvés lors d'une expérience faite avec l'appareillage décrit dans les essais préliminaires :

Une prise d'essai de 1 gr. 7465 contenant 1,256 de monoformine pure, portée en quinze minutes à 240° et maintenue deux heures à cette température a donné 122 cc. de CO² et 128 cc. de CO, soit pour une molécule de monoformine :

10 l. 83 d'anhydride carbonique,

10 l. 5 d'oxyde de carbone.

Au total 21 l. 33 de gaz mesurés à 0° et 760 mm.

Décomposition de la monoformine d'estérification

Des décompositions en tubes scellés de ce produit, nous n'avons retenu que sept essais dont les résultats sont portés dans le tableau II:

Les résultats consignés dans les tableaux I et II ont été transcrits sur le graphique n° 1, en ce qui concerne le gaz carbonique et l'oxyde de carbone. On a porté en abscisses les températures de décomposition et en ordonnées les volumes de gaz en litres.

L'examen des courbes ainsi obtenues révèle les faits suivants :

1° Dans certaines limites de température, la somme des volumes de CO et CO² produits par la décomposition des monoformines est toujours voisine de 22 l. 4.

Au-dessous de 260° pour la monoformine d'estérification et de 274° pour la monoformine-1, ce chiffre n'est pas atteint. La décomposition n'est pas intégrale et, d'un essai à l'autre, les résultats obtenus ont été très différents. Nous avons jugé inutile de les faire figurer dans les tableaux précédents.

Au-dessus de 303° environ, la somme CO + CO² prend des valeurs croissantes, ce qui semble indiquer une décomposition profonde de la glycérine résiduaire. A l'appui de cette hypothèse, nous avons observé dans les tubes ainsi portés à 310°-320° un résidu goudronneux très brun, couvrant toute la surface du verre, au lieu d'un liquide à peine teinté en jaune et se rassemblant facilement dans le fond.

2° Les courbes données par les deux mono-esters étant très différentes, l'analyse des gaz semble confirmer la non-identité des produits, déjà établie par leur comportement différent sous l'action de la chaleur : rappelons que la monoformine d'estérification se laisse distiller sous pression réduite sans décomposition apparente, tandis que la monoformine-1, dans les mêmes conditions, se décompose intégralement sans distiller.

Cependant, nous avons vu dans les expériences préliminaires l'influence possible d'une certaine quantité de glycérine mélangée à la monoformine. Nous verrons, lors du dosage des produits liquides, comment nous avons éclairci cette question.

3° Les chiffres trouvés pour l'hydrogène et le méthane

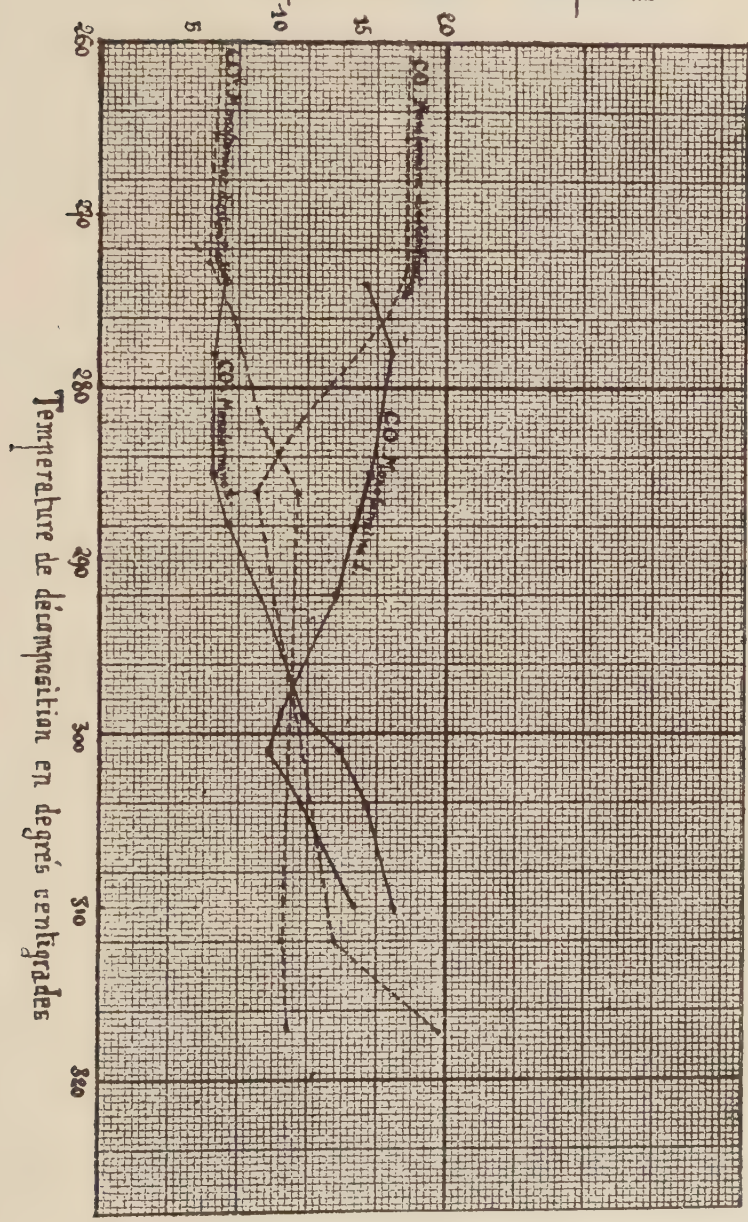
TABLEAU II

DÉCOMPOSITION DE LA MONOFORMINE D'ESTÉRIFICATION

Numéro de l'essai	1	2	3	12	13	14	15
Prise d'essai.	0,1747	0,1717	0,1794	0,1565	0,1647	0,1672	0,1641
Température de décomposition	276	317	273	258	312	286	282
Volume de gaz recueilli en cc.	44,3	52	45,7	33,1	42	35,6	34,15
à la température de	16°5	15°	17°	19°	20°	20°	22°
et sous la pression de	750,2/15°	756,4/12°	764/14°	758/18°	755/18°	755/18°	755/19°
Litres de gaz dégagés	7,88	10,81	6,16	6,64	10,82	11,41	9,16
par une molécule-gramme	16,27	19,36	17,90	17,94	13,19	8,94	11,75
de monoformine	24,15	30,17	24,06	24,58	24,01	20,35	20,91
mesurés à 0° et 760 mm.	non dosé	0,56	9	18,1	non dosé	1,68	0,63
	non dosé	1,45	1,40	0,46	non dosé	0,22	0,21

Gaz carbonique.
 Oxyde de carbone
 CO + CO²
 Hydrogène.
 Carbures saturés exprimés en Méthane

Litres de gaz à 0° et sous 760 mm
pour 1 molécule de Monoformine.



ne peuvent être correctement interprétés par des courbes.

4° Dans un intervalle de température de 50 degrés environ, et dans les conditions expérimentales de la décomposition, c'est-à-dire en vase clos et dans le vide, il existe pour chacun des mono-esters une température optima de production de l'alcool allylique, correspondant à un minimum de production d'oxyde de carbone et à un maximum de formation de gaz carbonique. Cette température est de 286° pour la monoforimine d'estérification, de 300° pour la monoforimine-1.

Décomposition de la diformine-1.2.

Nous n'avons pas porté dans le tableau III les résultats d'une dizaine d'essais effectués sur une diformine-1.2 insuffisamment purifiée et contenant encore des traces de produits bromés. Pour une même température de décomposition, les chiffres obtenus étaient inconstants et nous n'avons pu en tirer aucune interprétation.

Décomposition de la diformine-1.3. Cf. tableau IV,

Décomposition de la diformine d'estérification. Cf. tableau V.

Les résultats des tableaux III, IV, et V ont été portés sur le graphique n° 2 qui donne les volumes d'oxyde de carbone et de gaz carbonique dégagés aux différentes températures. Les chiffres trouvés dans les différents essais pour l'hydrogène et les carbures saturés ne fournissent pas de graphiques corrects. Dans le cas de la diformine d'estérification seulement, ces deux gaz ont donné des résultats interprétables. Leurs volumes croissent jusqu'aux environs de 255°, puis décroissent pour s'annuler à 272° et augmenter à nouveau d'une façon continue.

Les courbes du graphique n° 2 montrent que :

1° Entre 255° et 310° environ, la somme des volumes de CO et CO² est à peu près constante et voisine de 44 l. 8 pour les trois diformines décomposées.

2° Dans l'intervalle compris entre 252° et 272°, les courbes se rapportant à la diformine d'estérification sont intermédiaires entre celles des diformines 1.3 et 1.2. Nous verrons plus loin, après l'étude des produits liquides de la décomposition, que cette diformine est un mélange dans lequel prédomine l'ester diformique 1.2.

TABLEAU III

DÉCOMPOSITION DE LA DIFORMINE-1.2

Numéro de l'essai	3	5	6	7	8	9	10	11	13
Prise d'essai en diformine-1.2 pure . .	0,158	0,1011	0,0988	0,1011	0,1013	0,1056	0,1056	0,1048	0,1568
Température de décomposition	273	260	268	250	252	279	269	314	291
Volume de gaz recueilli, en cc.	51,2	37	38,7	37	34,5	40,8	37	44,5	55,5
à la température de	16°	19°	19°	19°	16°	16°	16°	21°	17°
sous la pression de	750/15°	749/16°5	748,9/16°5	754,5/15°5	753,6/12°5	760,3/13°	754,6/12°	755,4/19°	749,2/15°
Litres de gaz { Gaz carbonique . .	6,71	14,52	9,77	15,11	16,08	7,08	9,48	16,18	10,19
dégagés par une { Oxyde de carbone .	38,68	30,96	35,84	do	30,38	35,66	35,74	39,81	35,76
molécule gramme { CO + CO ²	45,39	45,48	45,61	—]	37,46	41,75	45,22	45,99	45,95
de diformine-1.2 {									
mesurés à 0° { Hydrogène	0	non dosé	2,51	non dosé	0,13	4,23	0	4,2	0
et sous 760 mm. { Méthane	0	non dosé	0,78	non dosé	1,63	0,62	0	0,54	0

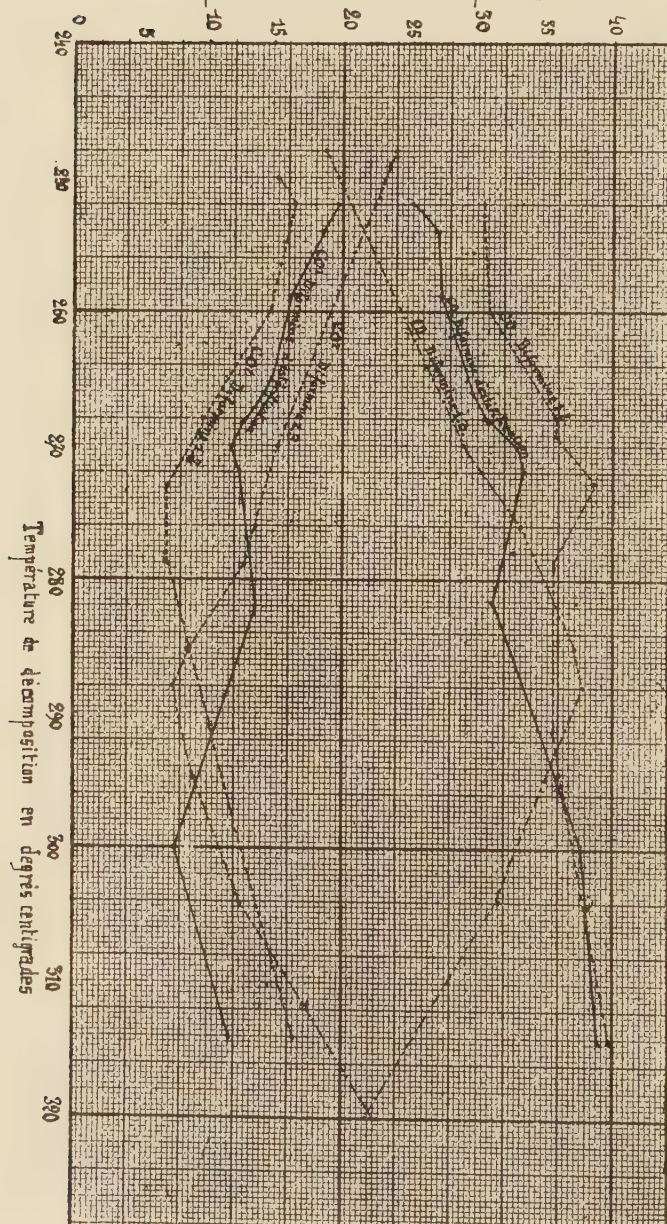
Numéro de l'essai.	1	2	3	4	7	8	9	10	11	14	15
Prise d'essai en diformine-1.3 . . .	0,1023	0,0928	0,1009	0,1076	0,1101	0,1108	0,0941	0,1058	0,1030	0,1169	0,1127
Température de décomposition . . .	304	276	288	285	278	295	248	250	252	270	328
Volume de gaz recueilli, en cc . . .	38	34,3	34,5	38	37	38	37	39,5	33,3	39,5	38,5
à la température de.	17°	16°	16°	16°	16°	17°	16°	17°	14°	18°	18°
sous la pression de	746/17°	765/15°	765/16°	765/16°	764/15°5	749/15°	760,5/15°	757/16°	754,6/12°	749/15°	749/15°
Litres de gaz	12,24	13,71	7,55	8,62	12,49	9,85	23,55	22,88	26,04	15,18	26,81
dégagés par une	31,79	33,00	37,82	37,41	32,14	34,84	18,37	19,67	8,09	28,44	17,47
molécule gramme	44,03	46,71	45,37	46,03	44,63	44,69	41,9	42,55	34,13	43,62	44,28
de diformine											
mesurés à 0°	non dosé	non dosé	0	0	traces	0	3,25	5,30	2,44	0,51	non dosé
et 760 mm.	non dosé	non dosé	0	0	traces	0	4,43	0,82	4,44	0	non dosé

TABLEAU V

DÉCOMPOSITION DE LA DIFORMINE D'ESTÉRIFICATION

Numéro de l'essai	1	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13
Prise d'essai	0,157	0,165	0,1657	0,0953	0,1054	0,108	0,1072	0,105	0,109	0,1045	0,1088
Température de décomposition. . .	300	273	267	265	270	258	268	314	252	254	282
Volume de gaz recueilli en cc. . .	55,5	60	63	36,7	39	37	36	44	44	40,9	40,3
à la température de.	16°	16°	17°	17°	19°	19°	14°	21°	14°	19°	21°
sous la pression de.	749/17°	749/17°	750/16°5	749/16°	749/17°	749/17°	756/13°	759/19°	757/12°	759/19°	758/19°
Litres de gaz dégagés par une molécule gramme de diformine d'estérification mesurés à 0° et sous 760 mm.	7,75 37,85 45,60 traces —	12,20 33,62 45,82 0 0	13,62 31,42 45,04 non dosé non dosé	14,58 29,35 43,93 3,45 1,82	11,85 32,52 44,37 0,39 0,93	16,07 27,53 44,60 1,01 0,85	12,74 30,37 43,11 0,55 0,71	11,75 38,94 50,69 2,66 0,78	19,99 24,85 44,84 7,33 1,42	18,52 27,32 45,84 5,70 0,56	13,66 31,24 44,90 2,56 0,49

Litres de gaz à 0° et sous 760 mm
pour une molécule de diformine.



CHAPITRE VI

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES FORMINES

ÉTUDE DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION

LIQUIDES

Le dosage des produits liquides de décomposition des esters formiques de la glycérine se ramène à celui d'un mélange d'alcool allylique, de formiate d'allyle, d'acide formique et d'eau.

Nous avons écarté, de prime abord, la méthode qui consistait à doser les composés éthyléniques par fixation d'halogène sur la double liaison. On a vu lors de la préparation de la dibromhydrine-1.2 que l'alcool allylique sec ne fixe pas intégralement le brome. L'iode donne des résultats encore plus mauvais. De plus, le mélange à analyser contenait de l'eau et de sérieuses difficultés se présentaient pour l'en débarrasser.

Notre tâche se compliquait du fait que nous ne disposions pour ces essais que de petites quantités de formines. Il nous fallait opérer le dosage des composés éthyléniques, de l'acide libre et de l'acide combiné sur la même prise d'essai. C'est pourquoi nous avons ramené le cas à un problème physique de mélanges, en adoptant la méthode suivante :

Sur le distillat correspondant à la décomposition de prises d'essai de 2 à 5 grammes de produit, nous déterminions aussi exactement que possible, par deux mesures différentes la densité aux environs de 20°. Puis, séparé en deux, le liquide nous servait à faire deux déterminations de l'indice d'acidité et de l'indice de saponification. La moyenne de ces chiffres donnait les poids p_1 d'acide formique libre et p_2 de formiate d'allyle contenus dans le mélange. Connaissant les densités d_1, d_2, d_3, d_4 , des divers constituants, nous tirions facilement

les poids p_3 d'alcool allylique libre et p_4 de formiate d'allyle des deux relations :

$$p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = P$$

$$\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2} + \frac{p_3}{d_3} + \frac{p_4}{d_4} = \frac{P}{D}$$

Nous avons pris comme densités d_1, d_2, d_3, d_4 , la moyenne des déterminations à 20° des différents auteurs. Ce sont :

Pour l'acide formique	$D_0^{20} = 1,2199$
— l'alcool allylique	$D_0^{20} = 0,8540$
— le formiate d'allyle	$D_0^{20} = 0,9461$
— l'eau	$D_4^{20} = 0,99388$

Dans quelques cas, le distillat était homogène. Dans d'autres il était divisé en deux couches, l'inférieure étant très réduite, de 0 gr. 10 à 0 gr. 20 environ. Nous donnons plus loin l'exemple détaillé d'une analyse effectuée dans un tel cas ; nous décrirons d'abord l'appareil qui nous a servi dans toutes ces décompositions :

Un petit ballon à distiller de 15 cc. recevait la prise d'essai. Son bouchon était traversé par un thermomètre dont le réservoir, de petites dimensions, plongeait dans le liquide à décomposer. Sans l'intermédiaire d'aucun réfrigérant, le tube latéral du ballon à distiller était relié à un petit flacon exactement taré, plongé dans un mélange réfrigérant. Les gaz de décomposition traversant ce flacon, se rendaient ensuite dans un tube à dégagement. Par le débit du gaz sur la cuve à eau, nous nous rendions compte de l'allure de l'opération. A la fin de celle-ci, nous chauffions avec une lampe à alcool le tube abducteur du ballon à distiller pour en chasser les traces de produits liquides pouvant s'y trouver, et la totalité du distillat recueillie dans le petit flacon condenseur était rigoureusement pesée.

Exemple d'une décomposition effectuée avec analyse

des produits liquides

5 grs 205 de diformine-1.3 pure, introduits dans l'appareil à décomposer, sont chauffés en trois heures de 200° à 240°. Le liquide recueilli se sépare en deux couches :

Poids des produits liquides recueillis : 3,2882.

Transvasé avec le moins possible de perte dans une ampoule à décanter à tige très fine, on en sépare la couche inférieure qu'on pèse directement dans le récipient récepteur taré :

Poids de la couche inférieure : 0,2256.

On a par différence :

Poids de la couche supérieure : 3,0626.

1^o Analyse de la couche inférieure. — La couche inférieure est diluée exactement à 50 cc. avec de l'alcool absolu.

Dosage de l'alcool allylique total : 25 cc. de la solution alcoolique, refroidis à -10° , sont traités par une solution titrée de brome dans le tétrachlorure de carbone et, après dix minutes de contact, le brome en excès est dosé en retour à l'aide d'une solution d'iodure de potassium et d'une liqueur décinormale d'hyposulfite de sodium. On a ainsi :

Alcool allylique total (libre et combiné) dans la couche inférieure : 0,0438.

Ce titrage se rapportant toujours à de faibles quantités de produit, l'erreur qu'il comporte et qui nous a fait rejeter son emploi pour l'analyse de la couche supérieure, peut être ici négligée.

Dosage de l'acide libre et combiné : 25 cc. de la solution alcoolique sont neutralisés rapidement par la potasse alcoolique titrée, en présence de phtaléine. On ajoute ensuite 20 cc. de la même solution alcaline, et détermine l'indice de saponification de la manière habituelle. On a ainsi :

Acide formique libre, dans la couche inférieure : 0,0309.

Formiate d'allyle libre, dans la couche inférieure : 0,0344.

Alcool allylique combiné sous forme de formiate d'allyle : 0,0232.

De ces résultats on déduit la composition de la couche inférieure :

0,0309 d'acide formique libre,

0,0206 d'alcool allylique libre,

0,0344 de formiate d'allyle,

0,1397 d'eau.

2^o Analyse de la couche supérieure. — A l'aide de deux pycnomètres de 1 cc., on prend la densité du mélange. On trouve :

I : D_{18}^{48} : 0,96629

II : D_{18}^{48} : 0,96633 Moyenne : 0,96631 à 18° .

On détermine la densité à 20°, en se servant des corrections indiquées par Perkin, Knops et Falk (1) :

$$D_0^{20} = 0,96445$$

Sur deux prises d'essai, on détermine simultanément les indices d'acidité et de saponification. On trouve :

	I	II	Moyenne
Acide formique libre. . . .	0,3312	0,3183	$p_1 = 0,3247$
— — combiné . .	0,9856	0,9997	
— — total. . . .	1,3168	1,3180	

Formiate d'allyle correspondant

à l'acide formique combiné : 1,8426 1,8629 $p_2 = 1,8557$

Les chiffres trouvés dans les deux essais sont assez différents. Cela tient à la difficulté d'observer le virage lors de la neutralisation de l'acide libre, par suite de la saponification rapide du formiate d'allyle. Mais les chiffres donnant l'acide formique total sont très voisins, et, dans le calcul qui suit, on retrouvera le formiate d'allyle en déficit sous forme d'alcool allylique et d'acide formique libres.

Connaissant donc $D_0^{20} = 0,96445$, $p_1 = 0,3247$, $p_2 = 1,8557$ et les valeurs de d_1 , d_2 , d_3 , d_4 , données précédemment, les deux relations indiquées plus haut deviennent :

$$p_3 + p_4 = 3,0626 - 0,3247 - 1,8557$$

$$\frac{p_3}{0,8540} + \frac{p_4}{0,99388} = \frac{3,0626}{0,96445} - \frac{0,3247}{1,2199} - \frac{1,8557}{0,9461}$$

d'où l'on tire :

$$p_3 + p_4 = 0,8824$$

$0,99388 p_3 + 0,8540 p_4 = 0,8540 \times 0,99388 \times 0,94793$
et finalement :

$$p_3 = 0,3658 \quad p_4 = 0,5164$$

(1) Cf. ROTH et EISENLOHR. *Refractométrisches Hilfsbuch*. Leipzig, 1911.

En additionnant les résultats obtenus pour les deux couches, on obtient :

	Couche inférieure	Couche supérieure	Total
Alcool allylique libre	0,0206	0,3658	0,3864
Formiate d'allyle.	0,0344	1,8557	1,8901
Acide formique libre	0,0309	0,3247	0,3556
Eau.	0,1397	0,5164	0,6561
	0,2256	3,0626	3,2882

Décomposition de la monoformine-1

Le produit titrant 87 % de monoformine-1, soumis à un chauffage progressif, dans l'appareil précédemment décrit, commence à se décomposer un peu au-dessous de 200°. A 220° une ébullition tumultueuse s'amorce brusquement, accompagnée d'un dégagement gazeux intense et bien qu'on cesse de chauffer, la température intérieure du ballon continue à s'élever. Au bout de dix minutes, le dégagement cesse et le thermomètre redescend. On continue à chauffer pendant une heure et demie, et en poussant la température jusqu'à 240°, mais il ne distille aucun produit. On recueille pour une prise d'essai de 3 grs 8658 (soit 3,3596 de monoformine-1 pure) : 0 gr. 3876 de produit distillé. Ne pouvant employer la méthode habituelle de dosage sur une si faible quantité de matière, on a titré au brome l'alcool allylique total. Le chiffre trouvé a été de 0 gr. 0761, soit un rendement de l'ordre de 4 % de la théorie.

Décomposition de la monoformine d'estérification

La monoformine d'estérification se décompose régulièrement sous l'influence de la chaleur, en donnant des quantités notables d'alcool allylique.

Le dosage est simplifié du fait que le produit de décomposition est homogène.

Nous donnons ci-dessous les résultats de deux opérations faites à des températures un peu différentes.

Opération 1

Quantité de monoformine décomposée : 4 grs 81

Marche de l'opération :

	Temps en minutes	Températures
	—	—
	0'	203°
	5'	210°
Début de décomposition.	10'	220°
	40'	242°
	70'	241°
Arrêt	110'	242°

Poids du distillat 2 grs 525

Poids du distillat rapporté à 100 grammes de
monoformine décomposée 52 grs 49

	I	II	Moyenne
Densité à 19°.	0,9292	0,9280	0,9286
— à 20°.			0,9277
Prise d'essai	1,0983	1,0525	
Potasse N pour neutraliser. . .	0,83	0,78	
Potasse N pour saponifier . . .	2,78	2,76	
% de monoformine mise en œuvre.			
{ Acide formique libre	1,816	1,79	1,803
{ Formiate d'allyle	11,43	11,86	11,64

D'où l'on déduit, par le calcul :

Poids d'alcool allylique libre $p_3 = 19,27$
— d'eau $p_4 = 19,78$

Opération 2

Quantité de monoformine décomposée : 4 grs 30
 Marche de l'opération :

	Temps en minutes	Températures
	0'	203°
	5'	209°
Début de décomposition.	10'	218°
	20'	233°
	55'	228°
	85'	230°
	145'	233°
Arrêt	180'	237°
Poids du distillat		2 grs 20
— — rapporté à 100 grammes de monoformine décomposée.		51 grs 16

	I	II	Moyenne
Densités à 19°	0,9317	0,9317	0,9317
— à 20°	—	—	0,9289
Prise d'essai	1,8511	1,0373	—
Potasse N pour neutra- liser.	0,45	0,60	
Potasse N pour sapo- nifier	2,48	3,0	
% de monoformine mise en œuvre			
{ Acide formique libre	1,24	1,33	1,29
{ Formiate d'allyle	12,84	12,72	12,78

D'où l'on déduit, par le calcul :

Poids d'alcool allylique libre	$p_3 = 19,27$
— d'eau	$p_4 = 19,78$

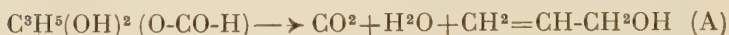
Les résultats de ces deux opérations, rapportés à une molécule-gramme de monoformine décomposée donnent :

	Opération 1	Opération 2
Alcool allylique libre.	23,12	23,22
Formiate d'allyle	13,97	15,34
Acide formique libre.	2,16	1,55
Eau.	23,74	21,28

soit :

Acide formique total.	9,63	9,75
Alcool allylique total.	32,53	33,56
avec.	56,1 %	57,8 %
du rendement théorique.		

La monoformine d'estérification fournit donc un peu plus de la moitié de l'alcool allylique théoriquement prévisible, si l'on admet que celui-ci est engendré par la réaction :



Mais la quantité de monoformine non employée à produire de l'alcool allylique n'est pas entièrement soumise à la réaction :



La présence dans le distillat d'environ 20 % de l'acide formique primitivement combiné dans la monoformine, montre qu'une partie de l'eau produite par la réaction (A) a saponifié une quantité correspondante de monoformine. Il est difficile de savoir si l'acide formique ainsi libéré distille et vient se combiner à l'alcool allylique formé, ou bien s'il estérifie plus avant la monoformine encore présente pour donner de la diformine. On verra que la pyrolyse du diester donne surtout du formiate d'allyle.

Pour comparer d'une façon rigoureuse les deux monoesters dont nous venons d'exposer le comportement différent dans la pyrolyse, il nous a fallu tenir compte de la petite quantité de glycérine que nous n'avons pu extraire de la monoformine-1. Nous avons déjà vu dans l'étude des produits gazeux, l'influence de cette impureté sur les formines. C'est pourquoi nous avons étudié la décomposition de la monoformine d'estérification mélangée de glycérine (16 %) :

1 gr. 70 de monoformine pure a été introduit dans le ballon de l'appareil à décomposer et additionné de 0 gr. 34 de glycérine (pure 30° Baumé). Nous nous sommes attachés à reproduire autant que possible une allure de décomposition identique jusqu'à 220° à celle de l'opération faite avec la monoformine-1.

Marche de l'opération	Temps en minutes	Températures
	0'	200°
	3'	209°
La décomposition commence à		
214°	6'	220°
	13'	226°
	20'	227°
	27'	231°
Dégagement gazeux plus rapide .	40'	233°
	50'	243°
Arrêt.	70'	254°

Nous n'avons pas observé de décomposition brutale à 220° comme pour la monoformine-1. La pyrolyse est lente et régulière jusqu'à 235°. A cette température elle devient beaucoup plus rapide et se termine en quelques minutes. Mais ce phénomène n'est pas accompagné d'ébullition tumultueuse.

On recueille 0 gr. 3054 de produits liquides, qui par titrage au brome accusent une quantité de 10 grs 7 d'alcool allylique total, libre et combiné pour 100 grs de monoformine mise en œuvre, soit un rendement de 22 % de la théorie.

Nous verrons, à la fin de ce chapitre, les conclusions que nous avons tirées de ces expériences au point de vue de la constitution de la monoformine d'estérification.

Décomposition de la diformine-1.3

La décomposition de la diformine-1.3 commence vers 205° lorsque le produit est pur, mais elle ne devient appréciable qu'à 220°-225°. Elle fournit un mélange dans lequel prédomine le formiate d'allyle.

L'exemple détaillé de décomposition, que nous avons donné précédemment, se rapportait à la diformine-1.3. Nous nous contenterons donc de mentionner ici la marche de l'opération et les résultats rapportés à une molécule de diformine.

Opération 1

Prise d'essai	5 grs 205
Poids des produits recueillis	3 grs 288

Marche de l'opération	Temps en minutes	Températures
—	—	—
Début de décomposition	0'	204°
	3'	210°
	8'	216°
	28'	224°
	53'	232°
	86°	236°
	136'	240°
Arrêt.	151'	242°

Résultats rapportés à la décomposition d'une molécule gramme de diformine.

Alcool allylique libre	11 grs 02
Acide formique libre	7 grs 99
Formiate d'allyle	53 grs 68
Eau	18 grs 68

soit :

Alcool allylique total	47 grs 23
<i>avec 81,4 % du rendement théorique</i>	
Acide formique total	36 grs 76

Deux autres opérations nous ont donné les résultats suivants :

Opération 2

Prise d'essai : 5 grs 45

Marche de l'opération :	Temps en minutes	Températures
—	—	—
Début de décomposition	0'	205°
	5'	218°
	20'	223°
	30'	230°
	45'	235°
Arrêt.	60'	235°

Poids du distillat	3,292
— de la couche inférieure	0,160
— — supérieure	3,132

Couche inférieure. — Résultats rapportés à 100 grammes de diformine composée.

Poids d'alcool allylique libre	0,29
— d'acide formique	0,40
— de formiate d'allyle	0,42
— d'eau	1,82

Couche supérieure.

	I	II	Moyenne
Densité à 19°.	0,9674	0,9676	0,9675
Densité rapportée à 20°.	—	—	0,9667

Trouvé :

Acide formique libre.	6,18	6,26	$p_1 = 6,22$
Formiate d'allyle	35,38	34,99	$p_2 = 35,19$

Calculé :

Alcool allylique libre	—	—	$p_1 = 6,10$
Eau	—	—	$p_2 = 9,95$

Opération 3

Prise d'essai : 6,915

Marche de l'opération :

	Temps en minutes	Températures
Début de décomposition.	0'	205°
	15'	214°
	25'	218°
	55'	225°
	115'	227°
	145'	230°
	175'	230°
Arrêt	215'	229°
Poids du distillat.		4,4156
— de la couche inférieure		0,2128
— — supérieure.		4,2028

Couche inférieure. — Résultats rapportés à 100 grammes de diformine décomposée.

Poids d'alcool allylique libre	0,30
— d'acide formique	0,42
— de formiate d'allyle	0,44
— d'eau	1,91

Couche supérieure.

Densité déterminée, à 20° . . 0,9698 0,9696 0,9697

Trouvé :

Acide formique libre	6,52	6,55	$p_1 = 6,53$
Formiate d'allyle	39,49	39,31	$p_2 = 39,4$

Calculé :

Alcool allylique libre	—	—	$p_3 = 4,49$
Eau	—	—	$p_4 = 10,36$

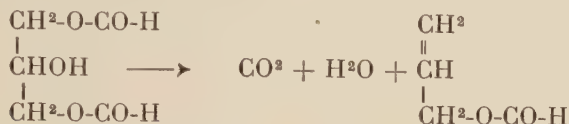
Résultats totaux :

La décomposition d'une molécule-gramme de diformine-1.3
aurait donc donné :

	Opération 2	Opération 3
	—	—
Alcool allylique libre	9,46	7,09
Acide formique libre	9,80	10,26
Formiate d'allyle	52,70	58,97
Eau	15,94	18,16
soit :		
Alcool allylique total	44,99	46,86
% du rendement théorique . .	77,6 %	80,8 %
Acide formique total	38,08	41,82

Le formiate d'allyle constitue donc la majeure partie du distillat. En plus des quantités qui apparaissent sur ces résultats, il faut tenir compte de celles qui s'y trouvent portées sous forme d'alcool et d'acide libres. En effet, nous avons remarqué que chaque fois que nous effectuons l'analyse du distillat immédiatement après la décomposition, comme c'est le cas de l'opération 3, nous trouvons des quan-

tités de formiate d'allyle supérieures. Nous pouvons donc conclure que la réaction principale de décomposition de la diformine-1.3 est la suivante :



Remarquons en outre :

Que les quantités d'eau sont toujours voisines d'une molécule-gramme.

Que, dans les opérations 2 et 3, la quantité d'acide formique libre dépasse celle qui est théoriquement nécessaire pour transformer l'alcool allylique libre en formiate d'allyle. Il nous faut donc admettre ici, comme dans le cas de la monoformine d'estérification, une saponification partielle du produit à décomposer par l'eau produite au cours même de l'opération.

Décomposition de la diformine-1.2

Nos premiers essais, effectués avec le produit impur contenant du brome, nous ont donné des résultats très variables et aucunement semblables à ceux qui vont être exposés. Nous attribuons cette anomalie à la présence dans la diformine-1.2 d'une certaine quantité de bromoformine ; il est possible de prévoir une décomposition de ce produit bromé en bromure d'allyle, dont la présence dans le distillat viendrait évidemment fausser les résultats. En fait, les densités trouvées étaient nettement plus élevées que celles des autres essais. Elles atteignaient l'unité.

Voici les résultats de deux essais effectués avec le produit pur Eb₁₈ : 151°-153°. On ne trouvera pas, dans le second, l'analyse de la couche inférieure habituelle. Quand nous avons voulu procéder à celle-ci, vingt-quatre heures après la pyrolyse, le mélange distillé, primitivement séparé en deux couches, s'était homogénéisé.

Dans la première opération, la couche inférieure du distillat était trop faible pour nous permettre de doser à la fois les composés éthyléniques et l'acide formique. Nous n'avons effectué qu'un titrage au brome ; mais la composition de la couche supérieure étant, comme on le verra plus loin, tout à fait voisine de celle trouvée pour la diformine-1.3, nous

pensons pouvoir en déduire la composition approximative suivante de la couche inférieure, rapportée à 100 grammes de diformine.

Alcool allylique libre	0,26
Acide formique libre	0,38
Formiate d'allyle	0,38
Eau	1,28

Opération 1

Prise d'essai : 4 grs 9799

Marche de la décomposition :

	Temps en minutes	Températures
	—	—
Début de décomposition	0'	202°
	4'	207°
	14'	215°
	30'	219°
	40'	222°
	60'	235°
	120'	242°
	175'	246°
Arrêt	190'	258°
Poids du distillat		2,7782
— de la couche intérieure		0,1155
— — supérieure		2,6627

Couche inférieure.

Alcool allylique total, par titrage au brome 0,026

Autres constituants (voir + haut).

Couche supérieure. — Résultats rapportés à 100 grammes de diformine 1.2 décomposée.

	A	B	Moyenne
Densité déterminée	—	—	$D_{0}^{17} : 0,9707$
Densité rapportée à 20°.	—	—	$D_{0}^{20} : 0,9682$

Trouvé :

Acide formique libre	7,76	7,29	$p_1 = 7,53$
— combiné	15,77	16,24	16,0
Formiate d'allyle correspondant			$p_2 = 29,92$

Calculé :

Alcool allylique libre	$p_3 = 7,95$
Eau	$p_4 = 7,86$

Opération 2

Prise d'essai : 5 grs 856

Marche de l'opération :

	Temps en minutes	Températures
	—	—
Début de décomposition.	0'	200°
	15'	206°
	25'	210°
	35'	218°
	45'	225°
	75'	230°
	125'	233°
	138'	242°
Arrêt	180'	246°

Poids du distillat (homogène) 3,3818

Densité à 13°,8 0,9900

— rapportée à 20°. 0,9843

Résultats rapportés à 100 grammes de diformine-1.2 décomposée .

Trouvé :

	A	B	moyenne
	—	—	—
Acide formique libre	12,56	12,72	$p_1 = 12,64$
Acide formique combiné.	12,71	12,73	12,72
Formiate d'allyle correspondant			$p_2 = 23,74$

Calculé :

Alcool allylique libre	$p_3 = 13,38$
Eau	$p_4 = 7,99$

Résultats des deux opérations rapportés à une molécule-gramme de diformine-1.2.

	Opération 1	Opération 2
	—	—
Alcool allylique libre	12,15	19,80
Acide formique libre	11,78	18,65
Formiate d'allyle.	44,70	35,14
Eau.	13,53	11,83

soit :

Alcool allylique total . .	42,28	43,38
	avec 73 % du rendement théorique	avec 74,8 % du rendement théorique
Acide formique total .	35,74	37,48

Les remarques faites au sujet de la diformine-1.3 sont applicables à la diformine-1.2.

Décomposition de la diformine d'estérification

La décomposition de la diformine d'estérification, s'effectue avec régularité et aux mêmes températures que celle des deux diesters vus précédemment.

Grâce à une température ambiante légèrement supérieure à celle des essais précédents, le distillat de décomposition était homogène et l'analyse était ainsi simplifiée.

Opération 1

Prise d'essai en diformine : 5 grs 31

Marche de l'opération :	Temps en minutes	Températures
Début de décomposition. . . .	0'	202°
	5'	218°
	15'	222°
	40'	226°
	50'	233°
	65'	242°
	115'	246°
	135'	248°

Poids des produits liquides recueillis	2,960
— — — — — rapportés à 100 grammes	
de diformine décomposée.	55,74
Densité déterminée, à 20°.	0,9695

Résultats rapportés à 100 grammes de diformine décomposée.

Trouvé :

Acide formique libre.	7,218	7,214	$p_1 = 7,216$
Formiate d'allyle	28,87	28,99	$p_2 = 28,93$

Calculé :

Alcool allylique libre			$p_3 = 9,08$
Eau			$p_4 = 10,53$

Opération 2

Pride d'essai en diformine : 5,49

Marche de l'opération :

	Temps en minutes	Températures
Début de décomposition.	0'	204°
	7'	208°
	20'	219°
	30'	223°
	48'	230°
	85'	229°
	120'	232°
	145'	235°
Arrêt	195'	245°

Poids des produits liquides recueillis. 3,242

Poids des produits liquides rapportés à 100 grammes

de diformine décomposée 59,05

Densité déterminée à 21° 0,9711

Densité rapportée à 20°. 0,9720

Résultats rapportés à 100 grammes de diformine décomposée.

Trouvé :

	A	B	Moyenne
Acide formique libre	7,85	7,89	$p_1 = 7,92$
Formiate d'allyle	32,33	32,34	$p_2 = 32,34$

Calculé :

Alcool allylique libre			$p_3 = 7,40$
Eau			$p_4 = 11,39$

Résultats des deux opérations rapportés à une molécule-gramme de diformine.

Alcool allylique libre	13,44	10,95
Acide formique libre	10,68	11,72
Formiate d'allyle.	42,82	47,86
Eau.	15,58	16,86

soit :

Acide formique total	33,54	37,28
Alcool allylique.	42,27	43,21
% du rendement théorique en alcool. . .	72,9	74,5

CONCLUSIONS RELATIVES A LA CONSTITUTION DES FORMINES D'ESTÉRIFICATION

1^o Constitution de la monoformine

Les caractères physiques, l'analyse des produits liquides et gazeux de la pyrolyse prouvent *qu'il n'y a pas identité entre la monoformine-1 et la monoformine d'estérification.*

Cette dernière n'est pas non plus un mélange équimoléculaire de glycérine et de diformine. En effet deux molécules de monoformine se décomposent en donnant $2 \times 33 = 66$ grammes environ d'alcool allylique. Or d'après les résultats précédents, une molécule de diformine d'estérification ne peut donner plus de 43 grammes d'alcool allylique et ce chiffre serait certainement abaissé par la présence d'une molécule de glycérine, soit 30 % environ. De plus, il serait difficile d'admettre, dans de telles conditions, qu'une addition supplémentaire de 16 % de glycérine puisse faire tomber le rendement en alcool allylique de 56 à 22 %. Il ne saurait donc exister dans la monoformine d'estérification des quantités appréciables de glycérine.

La monoformine, telle que nous l'avons isolée du produit de l'action de l'acide formique sur la glycérine, *nous paraît donc être un mélange de monoformines-1 et-2, dans lequel prédominerait l'isomère-2.* Les différences constatées dans les températures de décomposition sont d'accord avec cette hypothèse, et, pour expliquer la diminution de rendement en alcool allylique consécutive à l'addition de glycérine, il suffit d'admettre que cette dernière exerce une influence sur la monoformine-2 comme sur les autres formines. Nous n'avan-

cons cependant ces conclusions qu'avec réserve, par suite de l'impossibilité où nous nous sommes trouvé de préparer à l'état pur la monochlorhydrine-2 qui nous eut peut-être permis d'atteindre la monoformine-2, comme nous l'avons exposé au chapitre III. D'ailleurs l'estérification de la glycérine par l'acide formique fournit surtout une diformine et c'est à l'identification de celle-ci que nous nous sommes surtout attaché.

2° Constitution de la diformine

La diformine d'estérification possède le même point d'ébullition que les deux diesters isomères purs. Son indice de saponification un peu inférieur au chiffre théorique et sa densité un peu faible semblent indiquer qu'elle contient encore des traces de monoformine. Mais qu'il s'agisse des produits de décomposition liquides ou gazeux les chiffres trouvés pour la diformine d'estérification sont intermédiaires entre ceux des deux diformines et, tout au moins pour les produits liquides, plus voisins de ceux fournis par la diformine-1.2. *La diformine d'estérification est donc constituée par un mélange des diformines, avec pour constituant principal la diformine-1.2.* On peut même baser sur les chiffres trouvés un calcul approximatif de la quantité de diester asymétrique contenue dans ce mélange. On trouve ainsi 70 % environ de diformine-1.2.

Cette conclusion nous semble un argument non négligeable en faveur de la prédominance de la monoformine-2 dans la monoformine d'estérification. L'estérification plus avancée d'un mélange dans lequel la monoformine-2 tient la première place ne peut donner qu'un produit riche en diester asymétrique, si l'on écarte l'hypothèse d'un déplacement de radicaux.

Nous allons voir maintenant quelles sont les conclusions, que l'on peut tirer de cette étude, relativement à une amélioration possible de la préparation de l'alcool allylique.

CHAPITRE VII

APPLICATION DE L'ÉTUDE DES FORMINES

A LA PRÉPARATION DE L'ALCOOL ALLYLIQUE

Comme nous l'avons vu précédemment, il n'est pas possible d'obtenir dans la décomposition des formines, même à l'état pur, un rendement voisin de la théorie, en alcool allylique, par suite de l'action saponifiante de l'eau produite au cours même de la pyrolyse. On peut cependant atteindre un rendement de 74 % environ, pourvu que l'on pousse complètement l'estérification de la glycérine jusqu'au stade diformine.

La substitution de la diformine à la monoformine conduit donc à une augmentation de rendement en alcool allylique de 17 % environ. Mais un examen plus attentif des chiffres nous révèle, comme contre-partie, une moins bonne utilisation de l'acide formique combiné; en effet, pour une molécule de glycérine mise en œuvre, la pyrolyse du mono-ester consomme 36 grs 5 d'acide formique et celle du diester plus de 57 grammes.

Cet inconvénient serait d'importance secondaire pour une préparation d'alcool allylique au laboratoire. Dans le cas d'une fabrication industrielle continue, au contraire, c'est la question de l'utilisation de l'acide formique qui passe au premier plan, puisque la glycérine non transformée peut être facilement récupérée et rentrer dans le cycle des opérations. Il semble donc que la considération des prix respectifs de l'alcool allylique et de l'acide formique puisse seule, dans ce cas, nous indiquer quel est l'ester le plus avantageux à produire. Mais les chiffres cités plus haut se rapportent à la décomposition de produits purs et la facilité d'obtention de ceux-ci est bien différente.

La diformine pure se prépare aisément par action, sur la glycérine, d'un excès d'acide formique de forte concentration.

La monoformine, au contraire, ne peut être facilement obtenue exempte de glycérine, dont nous avons vu l'influence néfaste sur les rendements en alcool allylique. De plus, même en employant des proportions équimoléculaires de glycérine et d'acide formique, c'est surtout de la diformine qui prend naissance dans cette estérification. Si l'on abaisse le titre de l'acide ou son pourcentage dans le mélange, on augmente la proportion de glycérine non estérifiée, sans pouvoir séparer la monoformine avec un rendement appréciable.

Qu'il s'agisse donc d'une préparation d'alcool allylique au laboratoire ou d'une mise au point à l'échelle industrielle, *c'est donc vers l'obtention de la diformine* que l'on doit chercher à orienter l'estérification. En effet :

1° La diformine peut être facilement obtenue exempte de glycérine ;

2° Elle donne, lorsqu'elle est pure, un rendement de 72 à 74 % de la théorie en alcool allylique ;

3° Corollairement, sa décomposition produit peu de glycérine et se poursuit par conséquent, jusqu'au bout, dans les meilleures conditions.

Examinons maintenant quelles sont les conditions optima d'obtention d'une diformine exempte de glycérine et de monoformine :

1° *On utilisera un acide formique à haul pourcentage.* L'acide de concentration usuelle ne peut conduire qu'à une estérification incomplète, d'après la relation déjà énoncée :

$$K.C \text{ alcool} \times C \text{ acide} = C \text{ ester} \times C \text{ eau}$$

Nous avons vu, du reste, qu'à la température ordinaire une trace d'humidité suffisait à hydrolyser la diformine. Nous emploierons donc un acide de très forte concentration, obtenu, par exemple, par le procédé de Maquenne (1).

2° *Pour la même raison, la glycérine entrant dans cette opération devra être aussi anhydre que possible.* On la déshydratera par distillation sous pression réduite ou, plus simplement, par chauffage à 160°, dans le vide, pendant plusieurs heures.

3° Afin de déplacer, autant que possible, l'équilibre vers la production de la diformine, *on mettra en œuvre un grand excès d'acide formique* et on le fera agir sur la glycérine en

(1) L. MAQUENNE. Bull., [2], 50, p. 662 (1888).

plusieurs fois. L'acide dilué par l'eau d'estérification sera éliminé après chaque addition.

4° *Cette élimination se fera dans le vide*, non seulement pour éviter toute décomposition anticipée des esters formés, mais encore pour faciliter le départ de l'eau d'estérification.

5° La limite d'estérification étant rapidement atteinte, *on évitera des temps de chauffe trop longs* et sans utilité, sinon nuisibles.

6° *La décomposition se fera avec précaution* et sans surchauffe, dès que l'on se sera assuré, par la concentration de l'acide distillé, de la transformation complète de la glycérine en diformine.

Signalons, en passant, que de telles conditions sont peut-être favorables à la formation d'un peu de triformine. Mais ce fait ne paraît pas à redouter. En effet, par perte d'une molécule d'oxyde de carbone, la triformine doit régénérer une diformine. D'autre part, ce triester étant, d'après Van Romburgh, beaucoup plus résistant à la chaleur que les esters inférieurs, il est probable qu'il reste intact jusqu'à la fin de la décomposition. A ce moment, il n'est pas impossible qu'un échange de radicaux entre la triformine et la glycérine inévitavelmente produite régénère une mono ou une diformine. Un fait de ce genre a été décrit récemment pour la triacétine (1).

Application des données précédentes à la préparation de l'alcool allylique

Appareil. — Un ballon taré d'un litre, chauffé à l'aide d'un bain d'huile sert, à la fois, à l'estérification et à la décomposition. Il est fermé par un bouchon traversé par un thermomètre plongeant dans le liquide et par un large tube abducteur relié à un réfrigérant descendant. Au sortir de celui-ci, les produits condensés se rassemblent dans une fiole à essorer de 500 cc. dont la tubulure est reliée à une trompe à eau. Sur la canalisation de vide on intercale un tube de verre en T dont la branche libre permet, par le jeu d'une pince de Mohr pressant sur un tube de caoutchouc, de laisser rentrer dans l'appareil, une quantité d'air réglable et de modifier ainsi la pression.

(1) A. SCHUETTE. Am. [48], p. 3161, (1926).

On introduit dans le ballon 184 grammes de glycérine déshydratée par un chauffage de plusieurs heures, sous le vide de la trompe à eau, à 150°-160°. Cette opération peut d'ailleurs se faire dans l'appareil lui-même.

Première estérification. — On ajoute 300 grammes d'acide formique à 96 %, obtenu selon le procédé de Maquenne (*loc. cit.*) et on règle la pression dans l'appareil à 110/120 mm. de mercure. Le ballon est chauffé avec un bain d'huile. Aux environs de 65°, le liquide commence à bouillir.

On règle la température de façon à ce qu'il distille environ une goutte à la seconde. Au bout de deux heures, la concentration de l'acide formique diminuant dans le mélange, la température d'ébullition de celui-ci tend à s'élever. On fait alors baisser progressivement la pression, de façon à conserver le même débit d'acide formique sans élever la température. Au bout d'une heure, on atteint 40 mm. de mercure et il ne distille plus aucun liquide. On pousse alors rapidement la température jusqu'à 110°, puis on laisse refroidir. Le contenu du ballon, est pesé. On trouve 270 grammes, la théorie pour une diformine étant 296 grammes.

On recueille d'autre part :

214 grammes d'acide formique à 64 % environ (D^{15} : 1,149).

2° Deuxième estérification. — On ajoute à nouveau au résidu 200 grammes d'acide formique à 96 % et on recommence à chauffer comme précédemment. On atteint la température d'ébullition à 63° sous 80 mm. en un quart d'heure et on peut pousser progressivement le vide jusqu'à 35 mm. et la température jusqu'à 135° en une heure un quart.

Le poids du contenu du ballon est de 297 grammes. On recueille à la distillation :

174 grammes d'acide formique à 83 % (D^{15} : 1,185).

3° Décomposition. — On ramène progressivement l'intérieur de l'appareil à la pression ordinaire et on adapte à la tubulure de la fiole réceptrice un tube de caoutchouc, débouchant au dehors, pour l'évacuation des gaz de décomposition. On élève alors lentement la température, en évitant toute surchauffe, aux environs de 190°. La décomposition des esters commence et, à 200°, quelques gouttes de liquide passent à la distillation. Mais la décomposition n'atteint une vitesse appréciable que vers 215°-220°. On maintient le mélange pendant une heure à cette température et on ne

pousse progressivement à 250° que lorsque le dégagement gazeux se ralentit. Un léger trouble apparaissant alors dans les produits distillés, on maintient très peu de temps à cette température, pour éviter la formation d'acroléine, quitte à laisser une très petite partie du produit indécomposée.

On recueille 190 grammes de distillat séparé en deux couches. Le résidu du ballon est constitué par 16 grammes de liquide à peine jaunâtre, peu épais et d'indice de saponification nul. C'est donc de la glycérine pouvant rentrer en réaction.

4° *Saponification et distillation.* — Le liquide brut est mélangé avec un excès de lessive de soude et chauffé une heure au réfrigérant à reflux. Il est ensuite soumis à la distillation. On recueille toutes les portions de point d'ébullition inférieur à 100°.

Par séchage sur carbonate de potassium et distillation méthodiques, on obtient finalement 80 grammes d'alcool allylique passant à 96°-98°, malgré les pertes inévitables au cours de ces opérations.

Analyse du distillat brut. — Une petite portion du distillat brut a été soumise à l'analyse de la même façon que dans le cas des formines pures (chapitre VI).

On a obtenu :

Densité à 14°,5		D ₀ ^{14,5} : 0,9835°		
Densité rapportée à 20°		D ₀ ²⁰ : 0,9784		
		I	II	Moyenne
		—	—	—
Trouvé	Acide formique libre .	36,63	36,65	<i>p</i> ₁ : 36,64
	Acide formique combiné	31,54	30,90	31,22
	Formiate d'allyle correspondant			<i>p</i> ₂ = 58,37
Calculé	Alcool allylique libre .			<i>p</i> ₃ = 45,96
	Eau			<i>p</i> ₄ = 49,03
soit :				
Alcool allylique total				85,32
avec 73,5 % du rendement théorique				
Acide formique total				67,81

**Bilan de l'opération rapporté à 100 grammes de
glycérine mise en œuvre.**

1.000 grammes de glycérine
2.717 — d'acide formique à 96 %
soit 2.608 grammes d'acide formique à 100 %
donnent :
Alcool allylique : 463 grammes
dont environ 435 à l'état pur, Eb : 96°-98°
Acide formique :
Récupéré de la première estérification :
1160 grammes à 64 % soit, à 100 % : 744 grammes
Récupéré de la seconde estérification :
946 grammes à 83 % soit, à 100 % : 785 grammes
Récupéré dans le distillat, à 100 % : 368 grammes
Total : 1897 grammes
L'opération a donc consommé :
2608 — 1897 = 711 grammes d'acide formique 100 %
Glycérine récupérée 87 grammes

Pour terminer, nous croyons utile de rapprocher les chiffres obtenus par notre méthode de ceux indiqués par Kœhler. Rappelons que le procédé de cet auteur est le plus avantageux pour l'obtention de l'alcool allylique au moyen de l'acide formique et qu'il utilise pour un kilog de glycérine 800 grammes d'acide formique 88 %, soit 704 grammes d'acide 100 %, et permet de récupérer 550 grammes d'acide 25 % environ, soit 137 grammes d'acide 100 %.

Pour un kilog de glycérine :

	Selon Kœhler	Selon notre procédé
Alcool allylique produit . . .	320	435
Acide formique consommé . .	567	711
Glycérine récupérée	250	87

Dans le procédé de Coffey et Ward à l'acide oxalique, la même quantité de glycérine, traitée par deux kilos d'acide oxalique anhydre, donne :

400 grammes d'alcool allylique ;
320 grammes de glycérine résiduaire ;
730 grammes d'acide formique 100 % récupérés,
tant à l'état libre qu'à l'état de formiate d'allyle.

CONCLUSIONS

Les principales conclusions tirées de ce travail peuvent être résumées de la façon suivante :

1° Le mécanisme de la formation de l'alcool allylique à partir de l'acide formique et de la glycérine est tout différent de celui dont Chattaway a prouvé l'existence dans l'action de l'acide oxalique sur la glycérine.

2° L'estérification de la glycérine par l'acide formique conduit principalement à la formation de diesters, contrairement à l'opinion répandue couramment jusqu'à présent, qui faisait intervenir, comme produit intermédiaire le plus important, une monoformine.

3° L'acide formique paraît agir plus facilement sur la fonction alcool secondaire de la glycérine que sur les deux fonctions primaires voisines, puisque les esters qui prédominent parmi les isomères de même degré, dans le mélange réactionnel, sont la monoformine-2 et la diformine-1.2.

4° Nous avons pu facilement obtenir l'alcool allylique avec un rendement de plus de 70 % en poussant l'estérification jusqu'au stade diformine et, à l'aide de quelques précautions spéciales, baser sur ce principe une préparation de l'alcool allylique plus avantageuse que tous les procédés actuellement connus.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,
BÉHAL.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris.
S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

Les abréviations des références suivantes sont celles du *Bulletin de la Société Chimique de France*.

ALCOOL ALLYLIQUE

1° Modes d'obtention divers.

			Tome	Page	Année
[1]	A. W. Hoffmann et A. Cahours	<i>Ann. Chem.</i>	102	p. 285	(1857)
[2]	G. Niederist	<i>Ann. Chem.</i>	196	p. 350	(1879)
[3]	L. Henry	<i>C. R.</i>	145	p. 1248	(1907)
[4]	E. Linnemann	<i>Ann. Chem. Suppl.</i>	3	p. 260	(1864)
[5]	A. Claus	<i>D. ch. G.</i>	3	p. 407	(1870)
[6]	A. Skita	<i>D. ch. G.</i>	45	p. 3316	(1912)
[7]	A.-V. Lourenço	<i>Ann. Chim. Phys.</i>	[3] 67	p. 323	(1863)
[8]	H. Hübner et K. Müller	<i>Ann. Chem.</i>	159	p. 178	(1871)
[9]	H. Tornoë	<i>D. ch. G.</i>	21	p. 1289	(1891)
[10]	H. Hübner et K. Müller	<i>Conf. [8] p. 173-177</i>		—	—
[11]	H. Tornoë	<i>Conf. [9] p. 1285</i>		—	—
[12]	A. Bigot	<i>Ann. Chim. Phys.</i>	[6] 22	p. 478	(1891)
[13]	Th. Swarts	<i>Zeit f. Chem.</i>	4	p. 259	(1868)
[14]	O. Aschan	<i>D. ch. G.</i>	23	p. 1831-1834	(1890)
[15]	A. Claus	<i>D. ch. G.</i>	10	p. 558	(1877)
[16]	N. Kishner	<i>D. ch. G.</i>	25	Ref. 506	(1892)
[17]	C. G. Derich et D. W. Bissel	<i>Ann. Chem. Soc.</i>	38	p. 2479-2484	(1916)
[18]	P. Sabatier et G. Gaudion	<i>C. R.</i>	166	p. 1033-1035	(1918)
[19]	B. Fortinski	<i>Journ. Soc. Phys. chim. R.</i>	45	p. 568-580	(1912)
		<i>d'apr. Ch. Zentralblatt (1913)</i>	11	p. 1374	—
[20]	Chemische Fab. auf Aktien vorm	<i>D. R. P. 263-456</i>		—	—
	E. Schœring	<i>d'apr. Ch. Zentralblatt (1913)</i>	11	p. 920	—
[21]	P. Van Romburgh	<i>Zeit. physik. Ch.</i>	70	p. 460	(1910)

2° Préparations à l'aide de l'acide oxalique.

[22]	B. Tollens et A. Henninger	<i>Ann. Chem.</i>	156	p. 135-140	(1870)
—	—	<i>Bull.</i>	[2] 11	p. 395	(1869)
—	—	<i>D. ch. G.</i>	2	p. 39	(1870)
[23]	C. Vincent et B. Delachanal	<i>Jabresbericht für die Fortschritte der Chemie (1880)</i>		p. 606	—
[24]	H. Tornoë	<i>D. ch. G.</i>	24	p. 2671	(1891)
[25]	G. Münder et B. Tollens	<i>Ann. Chem.</i>	167	p. 222	(1873)
[26]	A. Bigot	<i>Conf. [12] p. 464</i>		—	—
[27]	J. U. Nef	<i>Ann. Chem.</i>	335	p. 228	(1904)
[28]	F. D. Chattaway	<i>Chem. Soc.</i>	105	p. 152-155	(1914)
—	—	<i>Chem. Soc.</i>	107	p. 407	(1915)
[29]	S. Coffey et C. F. Ward	<i>Chem. Soc.</i>	119	p. 1301	(1921)

3° Préparations à l'aide de l'acide formique.

[30]	A. Kœhler	<i>Bull.</i>	[4] 13	p. 1104	(1913)
------	-----------	--------------	--------	---------	--------

			Tome	Page	Année
[31]	O. Aschan	<i>Chemisch. Zentralblatt</i>	1	p. 221	
[32]	A. Hoff	<i>Oversigt. kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.</i> (1915)		p. 199	
		d'après <i>Chem. Abstracts</i>	10	p. 1035	(1916)
[33]	O. Kaum et C. S. Marvel	<i>Organic synthèses</i>	o.I	p. 15	

FORMIATE D'ALLYLE

[34]	J. Thomsen	<i>Thermochemische Untersuchungen</i>	n°4	p. 211	
[35]	B. Tollens	<i>Zeit für Chemie</i> (1866)		p. 518	
[36]	d°	d° (1868)		p. 441	
[37]	A. Béhal	<i>C. R.</i>	129	p. 681	(1899)
[38]	P. Van Romburgh	Conf. [21]			
[39]	Chem. fabrik auf Aktien vorm E. Schœring	<i>D. R. P.</i> 263-456 Conf. [20]			
[40]	F. D. Chattaway	Conf. [28]			
[41]	A. Kœhler	Conf. [30]			
[42]	O. Aschan	Conf. [31]			
[43]	S. Coffey et C. F. Ward	Conf. [29]			

ACÉTATE D'ALLYLE (Préparation)

[44]	A. Zinin	<i>Ann. Chem.</i>	96	p. 361	(1855)
[45]	R. Schif	<i>Ann Chim. Phys.</i>	1	p. 386	(1887)
[46]	J. W. Brühl	<i>Ann. Chem.</i>	200	p. 179	(1880)
[47]	A. Cahours et A. W. Hoffmann	Conf. [1] p. 295			
[48]	Chem. fabrik. vorm. E. Schœring	<i>D. R. P.</i> 263-456 Conf. [20]			

MONOFORMINE

[49]	B. Tollens et A. Henninger	Conf. [22]			
[50]	P. Van Romburgh	<i>C. R.</i>	93	p. 847	(1881)
[51]	d°	<i>R. tr. ch. P.-B.</i>	1	p. 186	(1882)
[52]	d°	<i>Jour. f. prakt. Ch.</i> [2]	25	p. 144	(1881)
[53]	d°	<i>Jahresbericht für die Fortschritte der Chemie</i> (1881)		p. 508	
[54]	G. Münder et B. Tollens	Conf. [25]			
[55]	A. Kœhler	Conf. [30]			
[56]	F. D. Chattaway	Conf. [28]			
[57]	E. Habderhalden	<i>D. ch. G.</i>	48	p. 1857	(1915)
[58]	E. Hantzsch	<i>D. ch. G.</i>	49	p. 232	(1916)

DIFORMINE

[59]	P. Van Romburgh	Conf. [50] à [53]			
[60]	d°	Conf. [21] p. 459			
[61]	Nitritfabrik. Kœpernick	<i>D. R. P.</i> 199-873			(1907)
		Brevet français 385-618			
		d'après Friedländer	v. 9	p. 36	
[62]	A. Wahl	<i>Bull.</i> [4]	37	p. 717	(1925)

ÉPICHLORHYDRINE

[63]	A. Claus	<i>D. ch. G.</i>	10	p. 557	(1877)
[64]	M. Reboul	<i>Ann. Chem. suppl.</i>	1	p. 221	(1861)

			Tome	Page	Année
[65]	B. Tollens et G. Munder	<i>Zeit. für Chem.</i>		p. 252	(1871)
[66]	E. W. Prévost	<i>Jour. f. prakt. Chem.</i>	[2]	p. 160	(1875)
[67]	H. T. Clarke et W. W. Hartmann	<i>Organic Synthèses</i>	III		
[68]	E. Fourneau et I. Ribas Y. Marquès	<i>Bull.</i>	[4]	p. 699	(1926)

MONOCHLORHYDRINE-1

[69]	M. Berthelot	<i>Ann. Chem.</i>		88	p. 311	(1853)
[70]	M. Berthelot	<i>Ann. Chim. Phys.</i>	[3]	41	p. 297	(1854)
[71]	Sprengstoff-Werke Dr R. Nähnsen	<i>D. R. P.</i> 254-709 et 269-657 d'après Friedländer		11	p. 31	(1912)
[72]	M. Reboul	<i>Ann. Chim. Phys.</i>	[3]	60	p. 18	(1860)
[73]	Deutsche-Sprengstoffe A. G.	<i>D. R. P.</i> 180-668 d'après Friedländer		8	p. 27	(1907)
[74]	J. F. Norris et R. S. Mulliken	<i>Ann. Chem. Soc.</i>		42	p. 2096	(1920)
[75]	Böhringer und Sohne	<i>D. R. P.</i> 197-308 d'après Friedländer		9	p. 33	(1908)
	—	<i>D. R. P.</i> 197-309 d'après Friedländer		9	p. 34	(1908)
[76]	Westfälisch-Ankaltische Sprengstoff A. G.	<i>D. R. P.</i> 23-510 d'après Friedländer		9	p. 36	(1908)
[77]	Deutsche Sprengstoffe A. G.	<i>D. R. P.</i> 201-230 d'après Friedländer		9	p. 35	(1908)
[78]	J. B. Conant et O. R. Quayle	<i>Organic Synthèses</i>		I	p. 33	
[79]	E. Fourneau	<i>Bull.</i>	[4]	39	p. 699	(1926)

MONOCHLORHYDRINE-2

[80]	L. Henry	<i>D. ch. G.</i>		5	p. 449	(1872)
[81]	L. Hanriot	<i>Ann. Chim. Phys.</i>	[5]	17	p. 76	(1879)
[82]	L. Smith	<i>Svensk. Kem. Tidskr.</i>		33	p. 75-83	(1921)
		d'apr. <i>Ch. Zentralblatt</i> (1921)		III	p. 1072	
[83]	A. Fairbourn et G. E. Forster	<i>Chem. Soc.</i>		129	p. 3148-3151	(1926)

DICHLORHYDRINE 1.3. (Dichloro-1.3-propanol-2)

[84]	M. Berthelot	Conf. [69]				
[85]	d ^o	Conf. [70]				
[86]	A. Bigot	<i>Ann. Chim. Phys.</i>	[6]	22	p. 437	(1891)
[87]	Ad. Fauconnier et J. Sanson	<i>Bull.</i>	[2]	48	p. 237	(1887)
[88]	Ad. Fauconnier	<i>Bull.</i>	[2]	50	p. 212	(1888)
[89]	L. Smith	<i>Zeit. Physik. Ch.</i>		92	p. 717	(1918)
[90]	—	—		93	p. 59	(1919)
[91]	—	—		94	p. 691	(1920)
[92]	Dr Adolf Grün	<i>D. R. P.</i> 263-106 d'après Friedländer		11	p. 33	(1912)
[93]	—	Conf. : [64] [72] [75]				
a[95]	—	—				
[96]	L. Carius	<i>Ann. Chem.</i>		122	p. 73	(1863)
[97]	A. Claus	<i>Ann. Chem.</i>		168	p. 43	(1873)
[98]	—	<i>D. ch. G.</i>		5	p. 354	(1872)
[99]	J. B. Conant et O. R. Quayle	<i>Organic Synthèses</i>		11	p. 29	

DICHLORHYDRINE 1.2 (Dichloro-2.3-propanol-1)

[100]	P. Tollens	<i>Ann. Chem.</i>		156	p. 164	(1870)
[101]	H. Hübner et K. Müller	<i>Cf. [10]</i> p. 179				

			Tome	Page	Année
[102]	H. Tornoë	Cf. [24] p. 2672			
[103]	H. von Gegerfelt	<i>Ann. Chem.</i>	154	p. 247	(1870)
[104]	d°	<i>D. ch. G.</i>	6	p. 720	(1873)
[105]	L. Henry	<i>D. ch. G.</i>	3	p. 352	(1870)
[106]	d°	<i>D. ch. G.</i>	7	p. 414	(1874)
[107]	R. Alferi et C. Weizmann	<i>Chem. Soc.</i>	99	p. 86	(1910)
[108]	H. King et F. L. Pyman	<i>Chem. Soc.</i>	105	p. 1257	(1914)
[109]	L. Smith	<i>Zeit. physik. Ch.</i>	92	p. 736	(1916)
	—	—	93	p. 84	(1917)
[110]	G. S. Simpson	<i>Am. Chem. Soc.</i>	40	p. 676	(1918)
[111]	J. Read et F. Hurst	<i>Chem. Soc.</i>	121	pp. 989-999	(1922)
[112]	E. I. Du Pont de Nemours et Co. Harry Essex et A. L. Ward. Amer. Patent. 1.594.879 (1919)	d'apr. <i>Ch. Zentralblatt</i> (1926)	II	p. 1688	

DÉRIVÉS DES CHLORHYDRINES

Acétochlorhydrines

Acéto-2-monochlorhydrine-1

[113]	A. Bigot	<i>Ann. Chim. Phys.</i>	[6]	22	p. 489	(1891)
[114]	R. Wegscheider et F. Zmerzlikar	<i>Mon. f. Ch.</i>		34	p. 1079	(1913)

Acéto-3-monochlorhydrine-1

[115]	M. Reboul	<i>Ann. Chem. suppl.</i>		1	p. 233	(1861)
[116]	d°	<i>Ann. Chim. Phys.</i>	[3]	60	p. 5	(1860)
[117]	M. Berthelot et de Luca	<i>Ann. Chim. Phys.</i>	[3]	52	p. 461	(1858)
[118]	A. Bigot	Conf. [113] p. 491				
[119]	A. Eichengrün	<i>D. R. P.</i> 296-205				(1910)
		d'apr. <i>Ch. Zentralblatt</i> (1917)	I		p. 463	
[120]	E. Knevenagel	<i>Ann. Chem.</i>	402		p. 137	(1913)

Acéto-1-monochlorhydrine-2

[121]	[122]	Cf. [113] et [114]
-------	-------	--------------------

Acéto-2-dichlorhydrine-1.3

[123]	M. Berthelot et de Luca	Cf. [117] p. 459				
[124]	P. Truchot	<i>Ann. Chem.</i>	138	p. 197	(1866)	
[125]	L. Henry	<i>D. ch. G.</i>	4	p. 704	(1871)	
[126]	A. Bigot	Cf. [113] p. 493				
[127]	R. de la Acuña	<i>C. R.</i>	139	p. 868	(1904)	
[128]	R. Wegscheider et F. Zmerzlikar	Cf. [114] p. 1075				
[129]	G. R. Bancroft	<i>Ann. Chem. Soc.</i>	41	p. 425	(1919)	

Acéto-3-dichlorhydrine-1.2

[130]	à [132]	Conf. [114], [127], [129]
-------	---------	---------------------------

Benzochlorhydrines

Benzo-3-monochlorhydrine-1

[133]	M. Berthelot	<i>Chim. Org. Synth.</i>	2	p. 146
-------	--------------	--------------------------	----------	--------

			Tome	Page	Année
[134]	P. Truchot	[Cf. [124] p. 198			
<i>Benzo-2-dichlorhydrine 1.3</i>					
[135]	F. Guth	<i>Zeit. für Biologie</i>	44	p. 78	(1902)
[136]	P. Frisch	d'apr. <i>Ch. Zentralblatt</i> (1903)	1	p. 134	
[137]	—	<i>D. ch. G.</i>	24	p. 777	(1891)
		<i>D. R. P.</i> 58-396			
		d'après Friedländer	3	p. 981	

ESTERS p-NITROBENZOÏQUES DES CHLORHYDRINES

p. Nitrobenzoates de Dichlorhydrine-1.2 et de Dichlorhydrine-1.3

[138]	Farbenwerke vorm Meister Lucius	<i>D. R. P.</i> 194-748			
		d'ap. <i>Ch. Zentralblatt</i> (1908)	1	p. 1005	
[139]	J. B. Conant et O. R. Quayle	<i>Ann. Chem. Soc.</i>	45	p. 2771	(1923)
[140]	A. Fairboure et G. E. Forster	<i>Chem. Soc.</i>	129	p. 3148-3151	(1926)

DIBROMHYDRINE-2.3 (Dibromo-2.3-propanol-1)

[141]	A. Kékulé	<i>Ann. Chem. suppl.</i>	1	p. 138	(1861)
[142]	W. Markownikow	<i>Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie</i>		p. 490	(1864)
[143]	B. Tollens	<i>Ann. Chem.</i>	156	p. 166	(1870)
[144]	J. Fink	<i>Mon. f. Ch.</i>	8	p. 562	(1867)
[145]	G. Münder et P. Tollens	Cf. [25] p. 225			
[146]	F. Weger	<i>Ann. Chem.</i>	221	p. 84	(1885)
[147]	A. Michael et L. M. Norton	<i>Ann. Chem. Journ.</i>	2	p. 18	(1880)
[148]	E. Billmann	<i>Journ. f. prakt. Ch.</i>	61	p. 215	(1900)
[149]	A. Bigot	Cf. [12] pp. 445-475			
[150]	E. P. Kohler	<i>Ann. Chem. Journ.</i>	42	p. 381	(1913)
[151]	M. O. Forster et J.-C. Withers	<i>Chem. Soc.</i>	101	p. 496	(1912)
[152]	L. J. Goldsworthy et W.-H. Perkin	<i>Chem. Soc.</i>	105	p. 2669	(1914)
[153]	E. Philippi et E. Spenner	<i>Mon. f. Ch.</i>	36	p. 95	(1914)
[154]	G. S. Simpson	<i>Ann. Chem. Soc.</i>	40	p. 676	(1918)
[155]	J. Stritar	<i>Mon. f. Chem.</i>	39	p. 619	(1918)
[156]	J. Read et H. Hurst	<i>Chem. Soc.</i>	121	p. 989	(1922)
[157]	H. Simpson Gilchrist et C. Burrough Purves	<i>Chem. Soc.</i>	127	p. 2743	(1925)

Ester p. nitrobenzoïque de la dibromhydrine-1.2

[158]	A. Fairboure et G. E. Forster	[Conf. [140] p. 3147			
-------	-------------------------------	----------------------	--	--	--

ETHERS PHÉNYLIQUES DE LA GLYCÉRINE

Phénoxy-3-propanediol 1.2

[160]	C. Lindemann	<i>D. ch. G.</i>	24	p. 2147	(1981)
[161]	A. Hantzsch et R. Vock	<i>D. ch. G.</i>	36	p. 2063	(1903)
[162]	P. Zirkovic	<i>Mon. f. Ch.</i>	29	p. 952	(1908)
[163]	J. Böseken et F. H. Lütter	<i>R. tr. ch. P.-B.</i>	34	p. 102	(1915)
[164]	E. R. Marle	<i>Chem. Soc.</i>	101	p. 310	(1912)
[165]	T. S. Wheeler et F. G. Wilson	<i>Organic Synthèses</i>	v. 6	p. 48	

Diphénoxy-1.3-propanol-2

			Tome	Page	Année
[166]	A. Rossing	<i>D. ch. G.</i>	19	p. 64	(1886)
[167]	C. Lindemann	<i>Ch. [160]</i>			
[168]	C. R. Boyd et E. R. Marle	<i>Chem. Soc.</i>	93	p. 840	(1908)
[169]	do	<i>Chem. Soc.</i>	95	p. 1807	(1909)
[170]	Etabl. Poulenc fr. et E. Fourneau	<i>D. R. P.</i> 228-205 d'ap. <i>Ch. Zentralblatt</i> (1910)	II	p. 1790	
[171]	J. Böesecken et F. H. Lütter	<i>R. tr. ch. P.-B.</i>	34	p. 102-105	(1914)
[172]	Farbenfabrik. Fried. Bayer et Co	<i>D. R. P.</i> 284-975 d'ap. <i>Ch. Zentralblatt</i> (1915)	II	p. 293	
[173]	Dynamite Nobel S. A.	<i>D. R. P.</i> 294-813 d'ap. <i>Ch. Zentralblatt</i> (1916)	II	p. 965	

Diéthylamino-3-oxy-1.2-propane

[174]	M. Reboul	<i>Bull.</i>	[3]	42	p. 261	(1884)
-------	-----------	--------------	-----	-----------	--------	--------

Diéthylamino-1-propanediol-2.3

[175]	C. F. Roth	<i>D. ch. G.</i>	15	p. 1151	(1882)
[176]	L. Knorr et Ed. Knorr	<i>D. ch. G.</i>	32	p. 757	(1899)
[177]	A. Einhorn, K. Friedler, C. Ladisch et E. Uhlfelder	<i>Ann. Chem.</i>	371	p. 255	(1910)
[178]	O. Kaum	<i>Ann. Chem. Soc.</i>	42	p. 1031	(1920)

Tétréthylldiamino-1.3-propanol-2

[179]	L. Berend	<i>D. ch. G.</i>	17	p. 511	(1884)
[180]	et [181]	<i>Conf. [174] et [177]</i>			

